أساسيات وتطبيقات
مطيافية رامان
Raman Spectroscopy

تأليف

دكتـــــور
محمد عبد القادر محرم
أستاذ الأطياف

دكتـــــورة
سميرة محمد ربيع
أستاذ الأطياف

الكتـــــــاب : أساسيات وتطبيقات مطيافية رامان

Raman Spectroscopy

المـــــؤلف : أ.د. محمد عبد القادر محرم - أ.د. سميرة محمد ربيع

رقـــم الطبعة : الأولى

تاريخ الإصدار : ١٤٢٣هـــ - ٢٠٠٢م

حقوق الطبع : محفوظة للمؤلف

الناشـــــــر : دار النشر للجامعات

رقم الإيـــداع : ١٣٣٩٢ / ٢٠٠١

الترقيم الدولي : ISBN : 977-316-064-5

دار النشر للجامعات – مصر

ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨ ، تليفاكس: ٤٥٠٢٨١٢

أساسيات وتطبيقات مطيافية رامان
Raman Spectroscopy

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

ذكرنا في الكتاب الأول "أساسيات وتطبيقات الأشعة تحت الحمراء" ضمن سلسلة كتب أساسيات وتطبيقات الأطياف الجزيئية أن الهدف الرئيسى لهذه السلسلة هو التبسيط والتحديث. وقد بذلنا كثيرًا من الجهد لتحقيق ذلك في هذا الكتاب الثانى. وحرصنا على اختيار الكلمات العربية البسيطة السهلة الواضحة المعنى للتعبير عن المصطلحات وتبسيط وتوضيح المفاهيم العلمية. ولكى يصل الكتاب إلى المستوى اللائق من الحداثة والعصرية راعينا أن يشتمل على العديد من الأفكار العلمية المبتكرة والمفاهيم الحديثة. لذا يحذونا الأمل في أن يكون هذا الكتاب ذا فائدة لطلاب الجامعات في الأقسام العلمية وعلى الأخص طلاب الدراسات العليا، والمهندسين، والفيزيائيين، والكيميائيين، والجولوجيين، والصيادلة في قطاعات الإنتاج المختلفة، وكذلك الباحثين في الجامعات ومراكز ومعاهد البحوث، والعلماء في الاختصاصات الأخرى الذين لهم الرغبة في التعرف على مطيافية رامان على النحو السريع، وكذلك للقراء غير الفنيين الذين يرغبون في فهم بعض الأمور المتعلقة بتطبيقات رامان.

تعتبر مطيافية رامان من التقنيات الحديثة التى أخذت وقتًا طويلاً – مقارنة بمطيافية تحت الحمراء – حتى تطورت في نهاية الثمانينات وبداية التسعينات وأصبح لها تطبيقات عديدة ومتنوعة شملت الكثير من المجالات العلمية: الفيزيائية، والكيميائية، والبيولوجية، والجيولوجية، والطبية، والبيئية. واستخدام مجهرية رامان والألياف البصرية في هذه المطيافية جعلها أداة فاعلة في الكيمياء التحليلية وتساهم في حل الكثير من المشاكل التى تعوق الصناعات الكيميائية مثل: صناعة الأدوية، والغذاء، والنسيج، والبلمرات... إلخ، ومطيافية رامان الرنين وأيضا مطيافية رامان المقواة بالسطح تلعب أدوارًا عديدة ومهمة في الكشف عن المركبات ذات التركيزات الشحيحة جدًا، وتطبيقات هذه الطرق تغطى

جميع المجالات وعلى وجه الخصوص العلوم البيولوجية والبيئية.

استخدام الألياف البصرية في مطيافية رامان ساعد علي قياس العينات التى توجد على مسافات بعيدة من المطياف والتى توجد في بيئة غير ملائمة للقياس داخل المطياف مثل: المنصهرات، المواد المشعة والسامة، والقابلة للانفجار، والأنظمة البيولوجية الحية. واستخدام المجهر يساعد على فحص العينات الميكرونية وخصوصًا في الأنظمة البيولوجية. كما أن مطيافية رامان متوافقة مع الزجاج فيمكن قياس العينات داخل الأنابيب الزجاجية دون الحاجة إلى إخراج العينة، وأكثر من ذلك يمكن قياس العينات الرطبة والعينات في المحاليل المائية.

تم وضع الكتاب فى ستة أبواب، يشتمل الباب الأول على المبادئ النظرية الأساسية لمطيافية رامان، ويعرض الباب الثانى وصفًا مفصلاً عن مطياف رامان بنوعيه ومكوناته وطرق تشغيله والفرق بين المطياف المفرق ومطياف رامان بتحويل فورير، ويأتى بعد ذلك الباب الثالث الذي يحتوي على الطرق التجريبية وطرق تحضير العينات وقياسات الاستقطابية ومطيافية رامان المقواة. البابان الرابع والخامس يعرضان شرحًا موجزًا لمجهرية رامان والألياف البصرية. أما الباب السادس والأخير والذي يعتبر من أكثر الأبواب جوهرية يحتوي على تطبيقات رامان وتفسير الأطياف.

والله ولي التوفيق

المؤلفان

أ.د. محمد عبد القادر محرم   أ.د. سميرة محمد ربيع

أول أغسطس ٢٠٠١

المحتويــــات

الموضـــــوع | **الصفحة**

الباب الأول:المفاهيم النظرية الأساسية

الباب الثاني: مطياف رامان

الباب الثالث: الطرق التجريبية

الباب الرابع: مجهرية رامان

الباب الخامس: الألياف البصرية

الباب السادس: التطبيقات

المفاهيم النظرية الأساسية
Basic Theoretical Concepts

1:1 مقدمة تاريخية: Historical Introduction

تأثير رامان، Raman Effect تنبأ به سميكال Smekal سنة 1923م، لكن رامان Sir Chandrasckhra Venkata Raman هو أول من لاحظ هذا التأثير سنة 1928م. استخدم رامان في تجاربه الأولى ضوء الشمس المركز و المرشحات Filters، واعتمد على عينيه في مشاهدة التغيرات التي تطرأ على ألوان الضوء المشتت. فيما بعد سجل رامان أطياف عدة سوائل منها البنزين ورابع كلوريد الكربون مستخدما مصباح زئبق و سبيكتروجراف Spectrograph . استخدمت التجارب 600ml من العينة واستغرقت مدة تعريض العينة 24 ساعة حتى تم الحصول على طيف أمكن قياسه. من المعروف أن تأثير رامان ضعيف بطبيعته وتمثل شدته 10^{-8} من شدة الإثارة الساقطة على العينة. استقرار وشدة المصدر كانت من أهم العوامل التي عاقت تقدم مطيافية رامان لعدة سنوات وخصوصا، مقارنة بمطيافية تحت الحمراء التي كان تطورها أسرع وبتكلفة أقل. وفي عام 1952م حدث تحسن كبير في مطيافية رامان عند إدخال مصدر قوس تورنتو Toronto arc source، وهو عبارة عن مصباح زئبق يتكون من لولب من أربع لفات من زجاج البيركس Pyrex Glass، وقدرة هذا المصدر 50watt لخط انبعاث الزئبق عند 435.8nm،

بالرغم أن جزءا صغيرا من هذه القدرة يمكن استخدامه عمليا لإثارة الطيف. وفي أوائل الستينات بدأت النهضة العلمية الحقيقية لمطيافية رامان بعد اكتشاف ليزرات الموجة المستمرة التجارية Commercial Continuos Wave Lasers في المنطقة المرئية.وشعاع الليزر أحادى الطول الموجي ومترابط ومركز (ذو حزمة ضوئية ضيقة) وشدته عالية ومستقرة.

وعموما، قبل عام 1986م تقريبا، كانت تطبيقات رامان في التحاليل الكيميائية قليلة جدا وكانت الدراسات الفيزيائية والتركيبية هي السائدة. أهم العوامل التي عاقت تطبيقات رامان في التحاليل الكيميائية هي:

1- ضعف شدة رامان Raman weak intensity

2- تداخلات التفلور Fluorescence interferences

3- عدم كفاءة نظم التجميع الضوئي Inefficient light collection Systems

4-عدم كفاءة نظم الكشف Inefficient Detection Systems

التقدم الذي حدث بعد 1986م والذي ساهم بقدر كبير في النهضة العلمية الحديثة لمطيافية رامان كان معظمه تقنيا. وقد تغلبت هذه التقنيات على المشاكل الأساسية مثل ضعف إشارات رامان weak Raman signals وتداخلات التفلور Fluorescence Interferences . في الحقيقة، ظهرت تطورات تقنية أخرى قبل عام 1986 م، مثل كواشف العد الفوتونى وإدخال الليزر، لكن التطورات التقنية الحديثة هي التي نقلت مطيافية رامان من المعامل البحثية إلى العالمية الحقيقية. حدث تقدم في نظم الكشف Detection System لقياس طاقة الفوتونات، كانت القياسات الأولى تعتمد على استخدام الألواح الحساسة للضوء Photographic Plates، ثم بدأ إدخال طرق التأثير الكهروضوئى Photoelectric Effect التي تعتمد على تحويل طاقة الأشعة الى إشارات

كهربائية. بعد الحرب العالمية الثانية وفي عـــام 1950م بـــدأ اســـتخدام أنبـــوب المضاعف الفوتونى في مطياف رامان. بعد ذلـــك ظـــهرت الكواشـــف متعـــددة القنـــوات Multichannel Detectors القـــادرة علـــى كشـــف الكثـــير مـــن الأطوال الموجية في وقت واحد، وقد لعبت دورا كبـــيرا فـــي تطويـــر مطيافيـــة رامان. وإدخال مصفوفـــات الوصلـــة الثنائيـــة الفوتونيـــة المركـــزة (IPDAS) Intensified Photo Diode Arrays ســـنة 1982م، والأجـــهزة ازدواجيـــة الشـــحن (CCDs) Charge-Coupled Devices ســـنة 1985م مـــع اختلافـــهم في التصميم الإلكتروني و المواصفات، فإن كـــلا منـــهما يكشـــف العديـــد مـــن الأطوال الموجية في نفس الوقـــت.

منذ بداية الستينات بدأ تطور واضح ومهم فـــي نظـــم تحليـــل الأطـــوال الموجية فقد بدأ استخدام المحلل الثنـــائي Double monochromator بـــدلا مـــن المحلل الأحادي single monochromator، وقد ثبت أن المحلل الثنائي يســـتطيع استبعاد الضوء الشارد بكفاءة أعلى من المحلل الأحادي، وبعـــد ذلـــك اســـتخدم المحلل الثلاثي الأكثر كفاءة في استبعاد الضوء الشارد. في عام 1968 م ظـــهرت المحزوزات الهولوجرافية Holographic Gratings و التي أضـــافت كثـــيرا فـــي تجميع تشتت رامان .

فـــي ســـنة 1986 م وبعـــد اكتشـــاف لـــيزر Nd.YAG الـــذي يعطـــى خارجا OutPut عند الطول الموجـــي 1064nm فـــي منطقـــة الأشـــعة تحـــت الحمراء القريبة، بدأ استخدام مطيـــاف رامـــان بتحويـــل فوريـــر فـــي معظـــم تطبيقات رامان في التحاليل الكيميائية. أي أن اشـــتراك طـــرق تحويـــل فوريـــر مع إثارة الليزر في المنطقة تحـــت الحمـــراء القريبـــة عنـــد الطـــول الموجـــي 1064nm أضاف مميزات كثيرة و مفيدة جـــدا علـــى مطيافيـــة رامـــان. وطاقـــة إثارة NIR (الخط 1064nm) ضعيفـــة، مقارنـــة بطاقـــة الإثـــارة فـــي المنطقـــة المنظورة (مثلا الخط 514.5nm)، إلـــى حـــد لا يجعلـــها قـــادرة علـــى إحـــداث الانتقـــالات الإلكترونيـــة المســـئولة عـــن التفلـــور، ممـــا يعنـــى أن تداخـــلات

التفلور في حالة الإثارة بالأشعة تحت الحمـــراء القريبـــة تكـــون أضعـــف عـــدة مرات منها في حالة الإثارة بـــالضوء المرئـــي.

قبـــل عـــام 1986م كـــانت لـــيزرات الأيونـــات +Kr+, Ar الأرجـــون والكريبتون هي الأكثر استخداما فـــي مطيافيـــة رامـــان، وهـــذه تحتـــاج قـــدرة كهربائيـــة 208V أو480V والتـــبريد بالمـــاء بالإضافـــة إلـــى أن صيانتـــها مكلفة جدا كما أنها غـــير عمليـــة فـــي التطبيقـــات التحليليـــة الروتينيـــة. أمـــا لـــيزرات الدايـــود ولـــيزرات Nd.YAG (Ytirium Aluminum Garnet) التي تضخ بليزرات الدايود، أصغر بكثير فـــي الحجـــم وتـــبرد بالـــهواء وتعمـــل بقـــدرة كهربائيـــة 110V وبتكلفـــة صيانـــة أقـــل. لـــيزرات Nd.YAG (الـــخط 1064nm) و Doubled Nd.YAG (الخـــط 532nm) ولـــيزرات AL: Ga AS (من 750nm إلـــي 990nm) تعتـــبر مـــن أهـــم اللـــيزرات التـــي تســـتخدم الآن على نطاق واسع في مطيافية رامان. وهـــذه اللـــيزرات لا تســـتخدم فقـــط فـــي التطبيقات الروتينية في القياسات التحليليـــة بـــل يمكـــن أيضـــا أن تعمـــل فـــي منطقة تحت الحمراء القريبة حيث يقل احتمـــال حـــدوث التفلـــور.

مطياف رامان يلاحـــظ تشـــتت رامـــان الضعيـــف فـــي وجـــود تشـــتت رايلي الأقوى بكثير. لذلك كـــان هنـــاك حاجـــة ماســـة لإدخـــال مرشـــحات ذات كفاءة عالية في اســـتبعاد تشـــتت رايلـــي. التصميمـــات الجديـــدة للمرشـــحات المبنيـــة علـــى أســـاس البصريـــات الهولوجرافيـــة أو مرشـــحات العـــوازل المتطورة، أو الممصـــات شـــبه الموصلـــة Holographic optics, Improved dielectric filter and Semiconducting absorbers تســـتطيع اســـتبعاد تشتت رايلي بكفاءة عاليـــة.

وتســـتخدم أيضـــا مطيافيـــة رامـــان لتحليـــل الجســـيمات المجهريـــة، وأول نتـــائج عمليـــة لمطيافيـــة رامـــان المجهريـــة ســـجلت عـــــام 1974 م. وتستخدم الألياف البصرية فـــي قياســـات رامـــان عـــن بعـــد. وهـــذه الأليـــاف

البصرية تساعد على قياس أطيـــاف رامـــان للعينـــات التـــي لا يمكـــن قياســـها داخل المطياف والتي تبعد عدة مئات من الأمتـــار عـــن المطيـــاف.

2:1 الأشـــعة الكهرومغناطيســـية: Electromagnetic Radiation

تتكـــون الأشـــعة الكهرومغناطيســـية علـــى التوالـــي حســـب الطـــول الموجي (كما هو موضح بالجدول 1) مـــن أشـــعة جامـــا، والأشـــعة الســـينية، والأشعة فـــوق البنفســـجية، والضـــوء المرئـــي، و الأشـــعة تحـــت الحمـــراء، والموجات الميكرونية، ثم موجـــات الراديـــو.

فسر ماكسويل طبيعة هـــذه الأشـــعة علـــى أســـاس نظريـــة الديناميكـــا الكهرومغناطيسية، لذلك أطلق عليها الأشعة الكهرومغناطيسية. هذه الأشعة طبقـــاً لنظرية ماكسويل عبارة عن مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتعامد كـــل منـــهما على الآخر وعلى اتجاه انتشار الأشعة. تنتشر الأشعة على هيئة موجـــة جيبيـــة ويرمز لمتجهى المجالين المغناطيسي والكهربائي بالحرفين E, B على التوالـــي، كما في شكل (1). سرعة انتشار الأشعة في الفراغ لكل المناطق المذكورة ثابتـــة وتعرف بسرعة الضوء ويرمز لها بالرمز C وتساوى:

$$C = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$$

جدول (1): مناطق الأشعة الكهرومغناطيسية.

أشعة جاما	أشعة X	الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية	الأشعة تحت الحمراء	الموجات الميكرونية	الرنين الإلكتروني المغناطيسي e.s.r.	الرنين النووي المغناطيسي n.m.r.
إعادة ترتيب الجسيمات النووية	الانتقال بين المدارات الداخلية للذرة	الانتقال بين المدارات الخارجية للذرة	الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية	الانتقال بين مستويات الطاقة الدورانية	انعكاس غزل الإلكترون	انعكاس غزل النواة
10^6 cm^{-1}	10^4	100	1	10^{-2}	العدد الموجى 10^8	
10 nm	1µm	100 µm	1 cm	100 cm	10m الطول الموجى	100 pm
$3x10^{16}$ Hz	$3x10^{14}$	$3x10^{12}$	$3x10^{10}$	$3x10^8$	$3x10^6$ التر دد	$3x10^{18}$
10^7 joules/mole	10^5	10^3	10	10^{-1}	10^3 الطاقة 10^9	

وتعرف سرعة الضوء بأنها حاصل ضرب طول الموجة λ (وهى المسافة بين قمتين متتاليتين) والتردد υ (عدد الدورات في الثانية)

$$C = \lambda \upsilon \qquad (1.1)$$

أثبتت الدراسات التي قام بـــها أينشـــتين وبلانـــك وبوهـــر فـــي القـــرن التاســـع عشـــر أنـــه فـــي كثـــير مـــن الحـــالات يمكـــن اعتبـــــار الأشـــعة الكهرومغناطيســـية ســـيل مـــن الجســـيمات أوالكمـــات quanta (فوتونـــــات) وتحسب طاقتها E من معادلة بوهـــر التاليـــة:

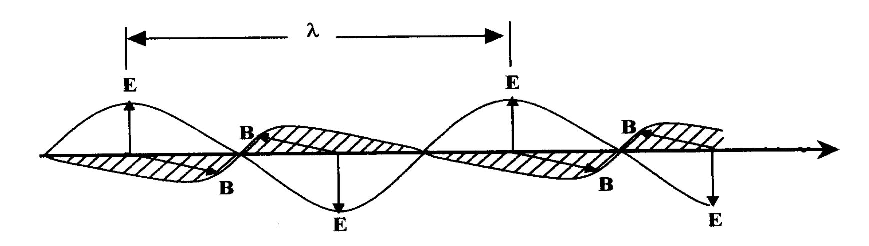
$$E = h\upsilon = hc / \lambda \ \text{Joule} \qquad (1.2)$$

حيث h ثابت بلانك = 6.626×10^{-34} جول ثانية

$$E\ (\text{kcal /mol}) = \frac{28.6}{\lambda(\mu)} = \frac{28.6 \quad x1000}{\lambda(\text{nm})}$$

$$E\ (\text{KJ/ mol}) = \frac{119.7}{\lambda(\mu)} = \frac{119.7 \times 1000}{\lambda\,(\text{n m})}$$

يلاحظ من هذه العلاقة أنـــه كلمـــا زاد الـــتردد أو قـــل الطـــول الموجـــي زادت الطاقة التي يعبر عنها بـــــالجول.



شكل (1): انتشار الموجات الكهرومغناطيسية.

تشترك الأشعة الكهرومغناطيسية في بعـــض الخـــواص منـــها ســـرعة الانتشار في الفضـــاء وعـــدم الانحـــراف بالمجـــال الكـــهربائي أو المغناطيســـي وأيضـــاً تشـــترك فـــي ظـــاهرتي الانعكـــاس والانكســـار والظواهـــر الطبيعيـــة المعروفة مثل: التداخل، والحيـــود، والاســـتقطاب.

نظراً لاختلاف تردد (أو طـــول موجـــة) هـــذه الأشـــعة فـــي المنـــاطق المختلفة فإن أشعة كل منطقة تتميز بمصادر إشـــعاع وطـــرق قيـــاس وتحليـــل وكشف خاصة بها علاوة علـــى أن طبيعـــة تفـــاعل الأشـــعة الكهرومغناطيســـية مع المادة تختلف باختلاف خواص أشعة كل منطقـــة عـــن الأخـــرى.

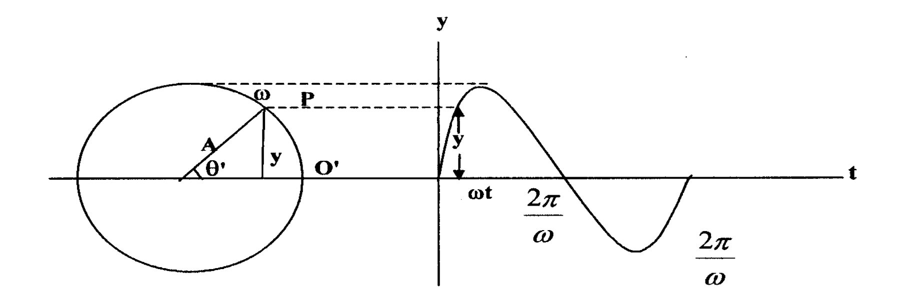
تعتبر الأشعة الكهرومغناطيسية التي يمثل الضوء المرئي جزءًا صغـــيرًا واضحاً منها أمواجًا توافقية بسيطة تنتشر من المصدر في خطوط مســـتقيمة إلا إذا عانت انكسارًا أو انعكاسًا. الموجات التوافقية البسيطة لها خـــواص الموجـــة الجيبية والتي تعرف بالعلاقة :

$$y = A \sin \theta = A \sin \omega t \qquad (1.3)$$

حيث y هي الإزاحة ، A القيمة العظمى لـــها و θ زاويـــة تتغـــير مـــن 0° إلـــى 360° [أو 0 ، 2π راديـــان].

يمكن تمثيل الموجـــة الجيبيـــة بالحركـــة الدائريـــة للنقطـــةP فـــي شكل (2). تتحرك النقطة P بسرعة زاوية منتظمـــة $\omega \text{ rad s}^{-1}$ فـــي مســـار دائري نصف قطره A. نبدأ قياس الزمـــن مـــن لحظـــة مـــرور P بالنقطـــة `O وبعد مرور t ثانية، نتصـــور أن P قطعـــت زاويـــة $\omega t = \theta$ راديـــان، فتكـــون المسافة الرأسية التي قطعتها P هـــي.

$$y = A \sin \omega t \quad , \quad y = A \sin \theta$$



شكل (2): المنحنى الجيبيى للحركة الدورانية لنقطة P تتحرك بسرعة منتظمة ω.

الشكل يوضح العلاقة بين الإزاحة والزمن. بعد زمن $\frac{2\pi}{\omega}$ ثانية تعود P إلى النقطة `O وقد دارت دورة كاملة. باستمرار الدوران تتكرر الدورات ويتكرر تبعاً لذلك النموذج المبين بالشكل. في ثانية واحدة يتكرر الدوران عدد $\frac{\omega}{2\pi}$ من المرات. يعرف تردد الموجة υ بأنه عدد الدورات $\frac{\omega}{2\pi}$ في الثانية الواحدة ، ووحدة التردد الهيرتزHz وأبعادها S^{-1} أي مقلوب الثانية.

$$\therefore\ y = A \sin \omega t = A \sin 2\pi \upsilon t \qquad (1.4)$$

تعتبر هذه المعادلة هي المعادلة الأساسية للحركة الموجية وتبين تغير الإزاحة مع الزمن ويعبر عن تغير المسافة مع الزمن بالمعادلة:

$$x = c\,t \qquad (1.5)$$

حيث x هي المسافة المقطوعة في زمن t عند سرعة c. بضم المعادلتين السابقتين نجد:

$$y = A \sin 2\pi \upsilon t = A \sin \frac{2\pi \upsilon x}{c} \qquad (1.6)$$

يمكن كذلك تعريف طـــول الموجـــة λ بالمســـافة المقطوعـــة خـــلال دورة كاملة. عندما تكون الســـرعة c مـــتر / ثانيـــة وعـــدد الـــدورات υ دورة في الثانية يوجد عدد υ موجة في c مـــن الأمتـــار

أي أن:

$$\lambda = c\upsilon$$

$$\lambda = \frac{c}{\upsilon} \text{ meters}$$

$$y = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \qquad (1.7)$$

يعبر عن λ في منطقـــة الأشـــعة تحـــت الحمـــراء بـــالميكرون (μ) . ويطلـــق عليه حاليا ميكرو متر (μm) حيـــث

$$1\ \mu = 10^{-3}\text{mm} = 10^{-4}\text{cm} = 10^{4}\ °\text{A}$$

ويعبر عن $\bar{\upsilon}$ بعدد الموجات لكل ســـم أو بـــالعدد الموجـــي أى أن:

$$\bar{\upsilon} = \upsilon / c$$

وحيث إن أبعاد υ هي دورة لكـــل ثانيـــة

وأبعاد "c " هي سم/ث فتكون أبعاد$\bar{\upsilon}$ هي ســـم$^{-1}$ أو (مقلـــوب الســـنتيمتر)

وحيث إن $c = \upsilon\lambda$

فإن $1 = \lambda\bar{\upsilon}$

أى أن

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^{4}}{\lambda(\mu)} \text{cm}^{-1} \qquad (1.8)$$

يعـــبر أيضـــا عـــن العـــدد الموجـــي بوحـــدة الكايســـير (K) Kayser والكيلوكايســـير (KK):

$$1\text{KK} = 1000\text{K} = 1000\ \text{cm}^{-1}$$

3:1 منشأ الأطـــياف الجزيئيـــة: Origin of Molecular Spectra

تنشأ جميع الأطيـــاف مـــن الانتقـــال بيـــن مســـتويات الطاقـــة. ينشـــأ الطيف الجزيئى نتيجة لتغـــير الطاقـــة الداخليـــة للجـــزيء عندمـــا يمتـــص أو يبعث أشعة كهرومغناطيسية بكميـــات محـــددة و منفصلـــة [فوتونـــات]، طاقـــة كل منها E ويعبر عن التغير في الطـــاقة بالعلاقـــة :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\upsilon = hc/\lambda \quad (1.9)$$

حيث c = سرعة الأشعة الكهرومغناطيسية فـــي نفـــس الوســـط الـــذى يقـــاس فيه الطول الموجـــي.

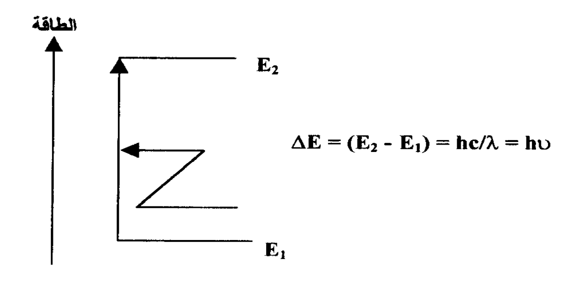
ترتبط λ و c بـــتردد الأشـــعة الكهرومغناطيســـية بالعلاقـــة $c = \lambda\upsilon$ وتعتمد قيم λ و c على طبيعة الوسط الذي تقـــاس فيـــه ســـواء كـــان فراغـــا أو هـــواء.

الفرق في الطاقة بيـــن مســـتويين مـــن مســـتويات الطاقـــة الجزيئيـــة مقسومـــا على ثابت بلانك يساوى عدديـــا تـــردد الأشـــعة. ويعـــبر عـــن هـــذه العلاقة بقانون بوهـــر.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\upsilon$$

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = hc/\lambda = h\upsilon$$ جول

إذا كـــان الجـــزيء عنـــد مســـتوى الطاقـــة E_1 فيمكـــن إثارتـــه إلـــى مستوى طاقة أعلى E_2 إذا امتـــص أشـــعة كهرومغناطيســـية ترددهـــا يســـاوى $\Delta E/h$. يسمى الطيف الناتج عـــن هـــذا الانتقـــال طيـــف الامتصـــاص. أمـــا إذا انتقل الجزيء من مســـتوى الطاقـــة E_2 إلـــى مســـتوى طاقـــة أقـــل E_1 فإنـــه يبعث أشعة أحادية الطول الموجـــي ترددهـــا = $\Delta E/h$ ويســـمى الطيـــف فـــي هذه الحالة طيف الانبعـــاث.



شكل (3): مستويات الطاقة.

تدور الإلكترونات في مدارات حول النـــواة كمـــا تـــدور نـــوى الـــذرات في الجزيء حول مركز الكتلة، وكذلك تهتز هذه النـــوى علـــى طـــول المحـــور الواصل بين مراكزها. يصاحب كـــل مـــن هـــذه الحركـــات طاقـــة لذلـــك تكـــون الطاقة الكلية للجزيء التي يرمز لها بـــالرمز E_m هـــي

$$E_m = E_e + E_v + E_r \qquad (1.10)$$

حيث E_r الطاقة الدورانية

E_v الطاقة الاهتزازيـــة أو التذبذبيـــة

E_e الطاقة الإلكترونيـــة.

هذا بالإضافة إلـــي طاقـــة الحركـــة الانتقاليـــة للجـــزيء فـــي الفـــراغ ومقدارها صغير جدا بالمقارنة بهذه الطاقات لذلـــك نـــهمل قيمتـــها.

علما بـــأن :

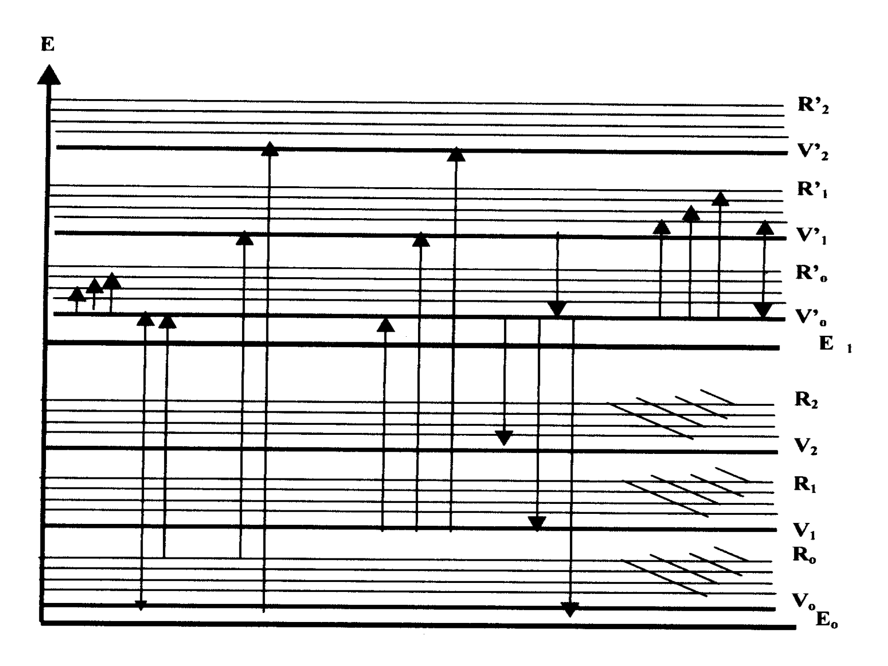
$$E_e \approx E_v\ 10^3 \approx E_r\ 10^6$$

عندما يتعرض الجـــزيء للأشـــعة الكهرومغناطيســـية وتنتقـــل طاقتـــها إليه أي عندما يمتـــص الجـــزيء الطاقـــة الإشـــعاعية فـــإن طاقاتـــه الســـابقة تتغير حسب العلاقـــة:

$$E = h\upsilon$$

وحيث إن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبيًا فإن الانتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة (من $10 cm^{-1}$ الى $10^2 cm^{-1}$). يقع هذا المدى في منطقة الموجات الميكرونية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. تتسع المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية عنها في حالة مستويات الطاقة الدورانية لذلك يحتاج الانتقال بين هذه المستويات طاقة أكبر أى ترددات أعلى ($10^2 cm^{-1}$ إلى $10^4 cm^{-1}$) وهى منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للانتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكتروني في المدى من 10^4 سم$^{-1}$ إلى 10^5 سم$^{-1}$ حيث الطيف المرئي وفوق البنفسجي. أي أن الأطياف الدورانية والتذبذبية والإلكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات الميكرونية و الأشعة تحت الحمراء البعيدة – الأشعة تحت الحمراء –الضوء المرئي وفوق البنفسجي. يبين شكل (4) مستويات طاقة الجزيء.

يلاحظ أنه إذا امتص الجزيء أشعة فوق بنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقاته الإلكترونية والتذبذبية والدورانية، أما إذا امتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقاته التذبذبية والدورانية وفي حالة امتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير إلا طاقته الدورانية فقط.



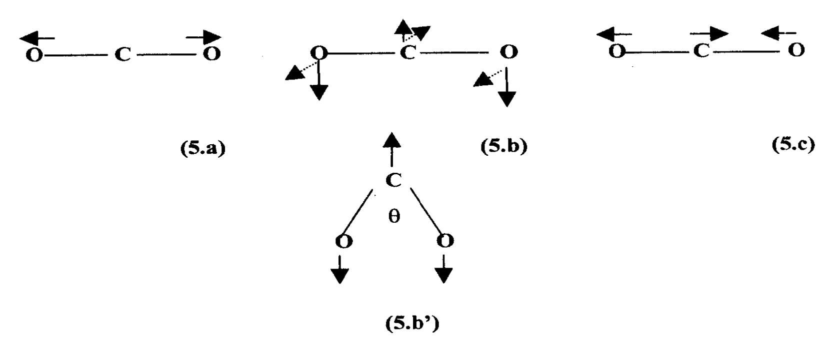
شكل (4): مستويات الطاقة للجزيء.

4:1 طبيعة امتصاص الأشعة تحت الحمراء
Nature of Infrared Absorption

ذرات جزيئات المادة ليست في حالة سكون إذ أنها تتحرك حركة اهتزازية ثابتة حول موضع الاتزان، حتى ولو كانت المادة في حالة صلبة وتقترب حرارتها من الصفر المطلق . تتراوح سعة هذه الاهتزازات بين[10^{-11} – 10^{-12} مترًا] بينما تقع تردداتها في نفس مدى تردد ذبذبات الأشعة تحت الحمراء. فإذا سقطت الأشعة تحت الحمراء على مجموعة جزيئية مهتزة وكان تردد ذبذبة

الأشعة الساقطة مساويًا لتردد ذبذبة المجموعة المهتزة فإن هذه المجموعة تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها بظاهرة الرنين "بشرط حدوث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب"، ويقال في هذه الحالة إن الذبذبة نشطة للأشعة تحت الحمراء Infrared active. إذا لم يحدث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب فإنها لا تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها والتي لها نفس تردد تذبذبها. ويقال هنا إن الذبذبة غير نشطة للأشعة تحت الحمراء Infrared inactive ولكنها تكون نشطة في طيف رامان Raman Spectra. لا يحدث في حالة الجزيئات ثنائية الذرة مثل N_2 ، O_2 ، H_2 والتي ليس لديها أصلا ثنائي قطب أي تغير في عزم ثنائي القطب، لذا فإن هذه الجزيئات لا تمتص ولا تبعث الأشعة تحت الحمراء.

هناك بعض الجزيئات لا يوجد لها ثنائي قطب دائم مثل CO_2 ولكن يمكن أن ينشأ ثنائي قطب عند تذبذبها . وبالرغم من عدم وجود ثنائي قطب دائم لهذا الجزيء إلا أنه يبعث ويمتص الأشعة تحت الحمراء عند تردد الذبذبة اللاتماثلية Asymmetrical vibration.



شكل(5) : ذبذبات ثاني أكسيد الكربون CO_2.

1- في حالة ذبذبة المد التماثلية كما في الشكل (5.a) لا يوجد للجزيء عزم ثنائي قطب أثناء التذبذب لأن التغير في عزم الرابطة يتلاشى في حالة جمعه جمعا متجها ومن ثم لا يتوقع ظهور شريط امتصاص للأشعة تحت الحمراء لهذه الذبذبة.

2- في حالة الشكل (5.b) يكون توزيع الجزيء في البداية خطياً ولكن عندما يتذبذب يأخذ الشكل (5.b')، واضح أن لهذا التوزيع ثنائي قطب.

3- في حالة ذبذبة المد اللاتماثلية كما في الشكل (5.c) نجد أن عزم الرابطة في كل من نصفي الجزيء ليست في نفس الطور وهذا يؤدى إلي أن التغير في عزم ثنائي القطب لا يساوى الصفر. لذلك يعتبر الجزيء نشطًا للأشعة تحت الحمراء وينشأ عن ذلك شريط امتصاص.

عموماً تمتص الرابطة التساهمية بين الذرات غير المتشابهة الأشعة تحت الحمراء وهذا لا يحدث في حالة الروابط الأيونية. من الأمثلة المهمة للروابط الأيونية التي لا تمتص الأشعة تحت الحمراء كلوريد الصوديوم، بروميد البوتاسيوم ، كلوريد الليثيوم. لهذا السبب تستخدم هذه المواد في صناعة المنشور ونوافذ خلايا السوائل والغازات و في عمل أقراص بروميد البوتاسيوم.

الروابط بين الذرات التي تتكون من جزء تساهمي وآخر أيوني مثل العديد من المركبات العضوية وغير العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء بسبب وجود الرابطة التساهمية فقط. وبصفة عامة جميع المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء.

5:1 طيف الجزيئات ثنائية الذرة Spectra of Diatomic Molecules

تتحرك كل ذرة من ذرات الجزيئات ثنائية الذرة قربًا أو بعدًا عن الأخرى في حركة توافقية بسيطة، وتكون الإزاحة عن موضع الاتزان دالة جيبية للزمن. يمكن اختزال حركة الذرتين إلى حركة توافقية لجسيم واحد حول موضع اتزان وهذا هو نموذج الحركة التوافقية للبندول البسيط . في البندول البسيط تتناسب القوة طرديا مع الإزاحة من موضع الاتزان وتكون في اتجاه موضع الاتزان أي أن :

$$F = -kx = m\frac{d^2x}{dt^2} \qquad (1.11)$$

$$\therefore\ m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \qquad (1.12)$$

يسمى ثابت التناسب k بثابت القوة. حل المعادلة التفاضلية هو

$$x = x_o \sin(2\pi \upsilon_{osc}\, t + \varphi) \qquad (1.13)$$

حيث إن x_o سعة الذبذبة، φ = ثابت الطور وتعتمد على الشروط الابتدائية. وبتفاضل المعادلة السابقة مرتين نحصل على:

$$x^{\cdot\cdot} = -4\pi^2 \upsilon^2 x_o \sin(2\pi\upsilon_{osc}\, t + \varphi) \qquad (1.14)$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة

$$m\ x^{\cdot\cdot} = -kx$$

$$\therefore\ -4\pi^2\ \upsilon_{osc}^2\ m = -k$$

$$\therefore\ \upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}\ \text{Hz} \qquad (1.15)$$

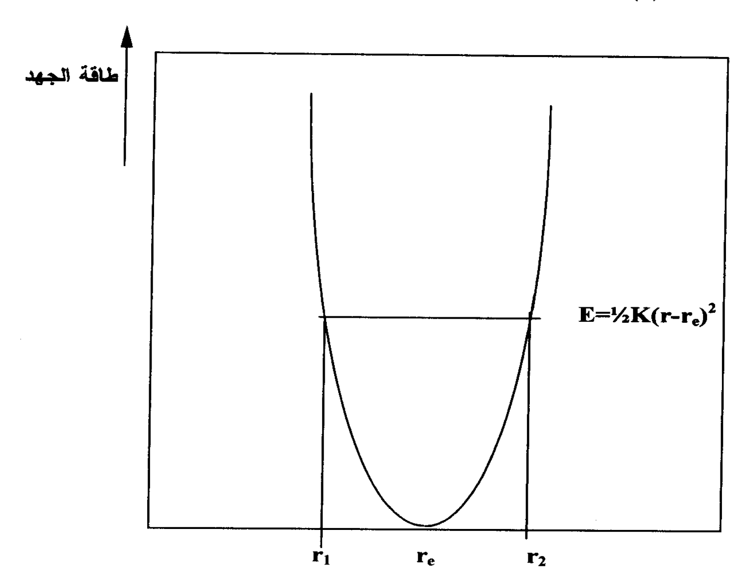
وحيث إن القوة تساوى سالب تفاضل طاقة الوضع نجـــد مـــن العلاقـــة :

$$F = - kx$$

أي أن:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = (2\pi)^2 \ 1/2 \ m \ \upsilon_{osc}^2 x^2 \qquad (1.16)$$

ويمثل شكل (6) منحنى الطاقة للحركـــة التوافقيـــة البســـيطة.



شكل (6): منحنى طاقة الجهد للحركة التوافقية البسيطة.

يتضح من الشكل أن الطاقة تصـــل إلـــى قيمـــة عظمـــى عنـــد أقصـــى تمدد أو انكماش للبندول وتقـــل الطاقـــة إلـــى الصفـــر عنـــد موضـــع الاتـــزان. وتدل هذه المعادلـــــة علـــى أن طاقـــة وضـــع أي نظـــام فـــي حركـــة تو افقيـــة يتناسب تناسبا طردياً مع مربع الإزاحة مـــن موضـــع الاتـــزان.

القوة التي تؤثر بها كل ذرة في الجزيء على الأخرى عند إزاحتها عن موضع الاتزان تتناسب تقريبيا على الأقل مع التغير في المسافة بين النوى. فإذا تحقق ذلك تماما فإن ذرتي الجزيء تتحركان حركة توافقية عند تركهما حرتين بعد إزاحتهما عن موضع الاتزان.

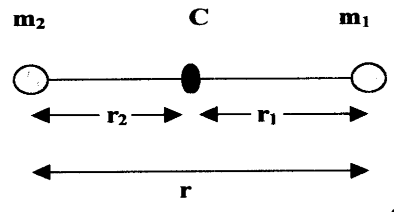
بالنسبة للذرة الأولى التي كتلتها m_1 فإن:

$$\frac{d^2 r_1}{dt^2} m_1 = -kr_1 \qquad (1.17)$$

وبالنسبة للذرة الثانية التي كتلتها m_2 فإن:

$$\frac{d^2 r_2}{dt^2} m_2 = -kr_2 \qquad (1.18)$$

r_2, r_1 المسافات بين كل من الكتلتين m_2 , m_1 ومركز الجاذبية c على التوالي، r هي المسافة بين الذرتين كما في الشكل الآتي:



ومن الشكل نجد أن:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \qquad (1.19)$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{r_1}{r_2}$$

$$\frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{r_2}{r_1 + r_2} = \frac{r_2}{r}$$

بالتعويض نجد أن:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \; , \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \qquad (1.20)$$

ونحصل على:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -kr \qquad (1.21)$$

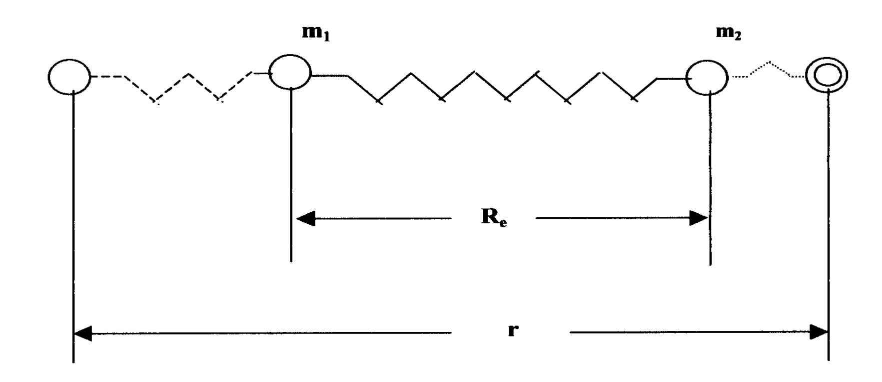
بالتعويض عن الكتلة المختزلة (μ) من العلاقة

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu}$$

$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad (1.22)$$

إذا وضعنا بدلا من r المقدار $r-r_e$

حيث r_e مقدار ثابت. r_e عبارة عن مسافة الاتزان، (شكل 7).



شكل (7): يمثل اهتزاز كتلتين m_1 و m_2.

نجد أن:

$$\mu \frac{d^2 (r - r_e)}{dt^2} = -kr \qquad (1.23)$$

هذه المعادلـــة هـــي نفـــس معادلـــة الحركـــة التوافقيـــة إلا أن x حـــل محلها $(r-r_e)$ وبذلك نكـــــون قـــد اختزلنـــا اهـــتزازات ذرتـــي الجـــزيء الـــى اهتزازة جسيم واحد كتلته الكتلة المختزلة (μ) وســـــعتها تســـاوى التغـــير فـــي المسافة بين نواتي الذرتين وموضع الاتزان. المعـــادلات الســـابقة تـــؤدى الـــى أن υ تســـاوى:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ CPS (Hz)} \qquad (1.24)$$

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm}^{-1} \qquad (1.25)$$

وحيث إن ترددات ذبذبات الجزيئات ترتبـــط بمجموعـــة مـــن ذرتيـــن أو ثلاثـــة أو مجموعة صغيرة من الـــذرات المتجـــاورة فـــي الجـــزيء، والتـــي لا تعتمـــد على بـــاقي الجـــزيء، فيمكـــن اســـتخدام المعادلـــة الســـابقة لحســـاب القيمـــة التقريبية لتردد المد لذرتين غـــير متشـــابهتين. بـــالتعويض عـــن قيمـــة c, π في المعادلة السابقة نحصل على المعادلة التاليـــة لتكـــون أســـهل مـــن الناحيـــة العملية في التطبيـــق.

$$\bar{\upsilon} = 1307 \sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ cm}^{-1} \qquad (1.26)$$

حيـــث إن K ثـــابت القـــوة، وقيمتـــها تســـاوى تقريبـــاً 5×10^5 داين/سم للروابط الفرديـــة وضعـــف وثلاثـــة أمثـــال هـــذه القيمـــة فـــي حالـــة الروابط المزدوجـــة والثلاثيـــة علـــى الـــترتيب. و يعـــوض عنـــها فـــي هـــذه المعادلة بالعدد الخالص أى 15, 10, 5 ويخـــرج الأس خـــارج الجـــزر. يعـــوض عن m بوحدة الكتلة الذرية. ومن هـــذه المعادلـــة يمكـــن حســـاب قيمـــة تـــردد ذبذبة المد C-H كما يلـــي:

وحدة كتلة الهيدروجين =1 ووحدة كتلـــة الكربـــون 12

الكتلة المختزلـــة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12.1}{12+1} = \frac{12}{13} \approx 1$$

بالتعويض في المعادلـــة:

$$\bar{\upsilon} = 1307\sqrt{\frac{5}{1}} = 1307\ (2.236) = 2920\ cm^{-1}$$

يظهر تردد هذه الذبذبة فـــي مـــادة الميثـــان عنـــد $2915\ cm^{-1}$ وهـــذا يتفـــق تماما مع القيمة المحســـوبة.

يلاحظ من المعادلة الســـــابقة أن تـــردد ذبذبـــة الامتصـــاص لأي زوج من الذرات تعتمد علـــى :

1- كتلة الـــذرات.

2- القوة التي تربط هذه الـــــذرات.

3- التوزيع الهندسي للذرات في الفراغ (لا يظـــهر فـــي المعادلـــة).

إذا حددنا قيمة تردد ذبذبة أي زوج من الـــذرات أمكـــن حســـاب ثـــابت القوة بينها أو طاقة الربـــط الكيميائيـــة.

6:1 مستويات الطاقة التذبذبية Vibrational Energy Levels

يمكـــن كذلـــك تطبيـــق نظريـــة الميكانيكـــا الموجيـــة علـــى الحركـــــة التوافقية. في هذه الحالة تختزل ذبذبـــات الذرتيـــن فـــي الجـــزيء ثنـــائي الـــذرة إلى حركة جسيم واحد كتلته(μ) وإزاحته من موضــــع الاتـــزان تســـاوى التغـــير

في المسافة بين النـــوى(r-re). بفــرض أن طاقـــة وضـــع الذرتيــن تســـاوى V، نحصل من معادلة شرودنجر التاليـــة:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - v]\Psi = 0 \qquad (1.27)$$

على المعادلة الموجية التي تصف حركة الجســـيم (الحركـــة التوافقيـــة)

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E - \frac{1}{2}Kx^2]\Psi = 0 \qquad (1.28)$$

حلـــول هـــذه المعادلـــة ذات القيمـــة الوحيـــدة المحـــدودة والمســـتمرة غـــير موجودة لكل قيم E ولكن توجد فقط للقيمـــة التاليـــة :

$$E_V = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\,(v+\frac{1}{2}) = h\upsilon_0\,(v+\frac{1}{2}) \qquad (1.29)$$

h = ثابت بلانـــك

E= الطاقة بوحدات الجـــول

υ_o = تردد الذبذبة الأساســـية

v = العدد الكمي التذبذبي ويأخذ قيـــم الأعـــداد الصحيحـــة بالإضافـــة إلى الصفـــر (0،1،2،3،...).

يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بوحـــدات cm^{-1} كـــالأتي:

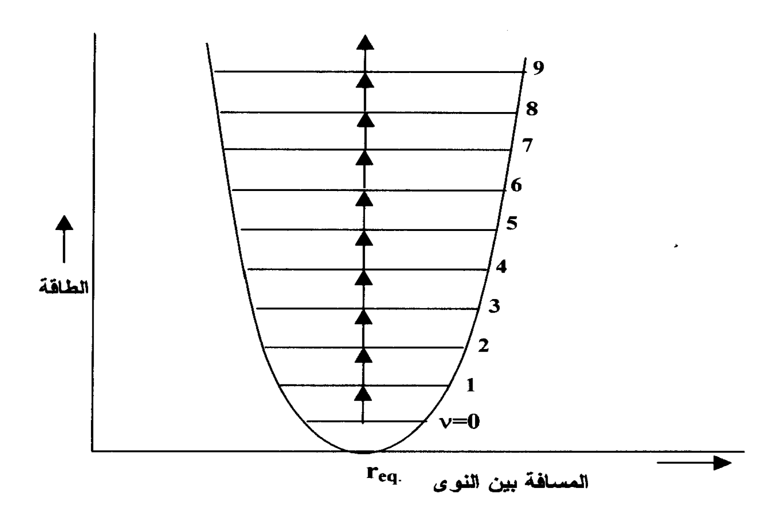
$$\varepsilon_V = \frac{E_V}{hc} = \left(V+\frac{1}{2}\right)\overline{\upsilon} \qquad (1.30)$$

وعندما v = 0 فإن $E_0 = \frac{1}{2}h\upsilon_0$

وعندما v = 1 فإن $E_1 = \frac{3}{2}h\upsilon_o$

وعندما v = 2 فإن $E_2 = \frac{5}{2}h\upsilon_o$

يصبح قانون الانتقاء الذي يحكم الانتقـــال التذبذبـــي للمتذبـــذب ثنـــائي الذرة هو $\Delta v = \pm 1$ كما فـــي شـــكل(8).



شكل (8): مستويات الطاقة التذبذبية والانتقالات المسموحة بينها للحركة التوافقية البسيطة للجزيء ثنائي الذرة.

التردد الوحيد الذي يظـــهر فـــي الطيـــف هـــو الـــتردد الأساســـي υ_o. وفي الحقيقة هذا لا يحدث لأن ظـــهور تـــردد خـــالص للجـــزيء ثنـــائي الـــذرة نادر والسبب في ذلك أن دوران الجزيء يحـــدث فـــي آن واحـــد مـــع التذبـــذب ولكـــن بـــتردد أقـــل بمعـــامل 10^2 أو 10^3. تـــتزاوج الحركتـــــان الدورانيــــة والتذبذبية بنفس طريقة البندولين المتصلين ونتيجـــة لذلـــك يظـــهر بـــدلا مـــن تردد تذبذبي خالص ترددان بين $\upsilon_0 \pm \upsilon_r$ يقعـــان بجـــوار υ_o.

7:1 المهتز اللاتوافقي Anharmonic Oscillator

نموذج الحركة التوافقية البسيطة التي تتميز بمنحنى الجهد ذي القطع المكافئ، لا ينطبق تماما على الجزيئات الحقيقية لأن الجزيء الحقيقي يعتبر مهتزا لا توافقيا، ولابد أن نأخذ في الاعتبار تأثير اللاتوافق على مستويات الطاقة الاهتزازية للحركة التوافقية البسيطة. فالروابط الحقيقية بالرغم من أنها مرنة إلا أنها ليست تامة المرونة لدرجة تجعلها تحقق قانون هوك [القوة المرجعة = ثابت القوة × الإزاحة، $F = -kx$]، وعندما تتمدد الرابطة تتباعد ذرات الجزيء عن بعضها إلى حد تنكسر عنده الرابطة ويتفكك الجزيء إلى ذرات، وعندما لا يوجد شيء يمسك الذرات ببعضها فإنه لا يكون هناك مسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية، ويقال في مثل هذه الحالة بأنه توجد مستويات طاقة اهتزازية متصلة، وبالرغم من أن التمددات و الانكماشات الصغيرة للرابطة يمكن اعتبارها مرنة إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو الانكماش [أكثر من 10% من طول الرابطة مثلا] ينشأ سلوك أكثر تعقيدا. الشكل (9) يمثل منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

وقد اشتق مورس تعبيرا رياضيا يطابق (لدرجة جيدة من التقريب) منحنى الجهد للمهتز اللاتوافقي، ويطلق على هذا التعبير دالة مورس Morse Function (شكل 10) ويكتب على الصورة التالية:

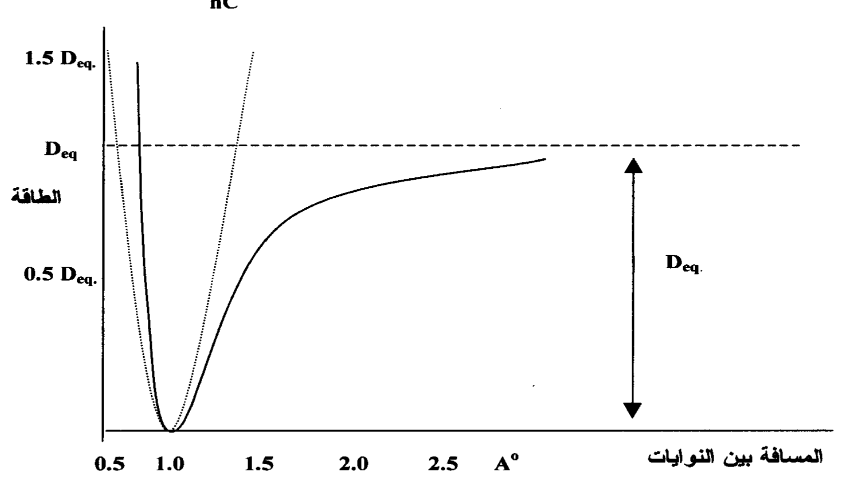
$$E = D_{eq}\left[1 - \exp\left(a\{r_{eq} - r\}\right)\right]^2 \qquad (1.31)$$

حيث a ثابت للجزيء و D_{eq} تمثل طاقة التفكك. وعند التعويض بالمعادلة السابقة في معادلة شرودنجر وحل المعادلة الناتجة نحصل على مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للمهتز ثنائي الذرة اللاتوافقى والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية :

$$E_v = (v + ½)\,h\upsilon - (v + ½)^2\,h\upsilon X_e \qquad (1.32)$$

و بوحدات cm^{-1}

$$\varepsilon_v = \frac{E}{hC} = (v + ½)\,\overline{\upsilon_e} - (v + ½)^2\,\overline{\upsilon_e}\,X_e \qquad (1.33)$$



شكل (9): منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

حيث تمثل $\overline{\upsilon_e}$ تردد الاهتزاز (معبرا عنـــها بـــالأعداد الموجيـــة)، X_e ثـــابت اللاتوافق، ويكون دائمـــا صغـــيرا وموجبـــا. والمعادلـــة الأخـــيرة مقربـــة لأن المعادلات الأكثر دقـــة و التـــي تمثـــل مســـتويات الطاقـــة تســـتلزم اســـتخدام مربع ومكعب المصطلح (v + ½) كما فـــي المعادلـــة التاليـــة:

$$E_v = (v + ½) h\upsilon - (v+½)^2 h\upsilon X_e - (v+½)^3 h\upsilon X_e \qquad (1.34)$$

يمكن إعادة كتابة معادلة المهتز اللاتوافقي علـــى الصـــورة التاليـــة :

$$\varepsilon_v = \overline{\upsilon_e}\ [1- X_e (v + ½)](v+ ½) \qquad (1.35)$$

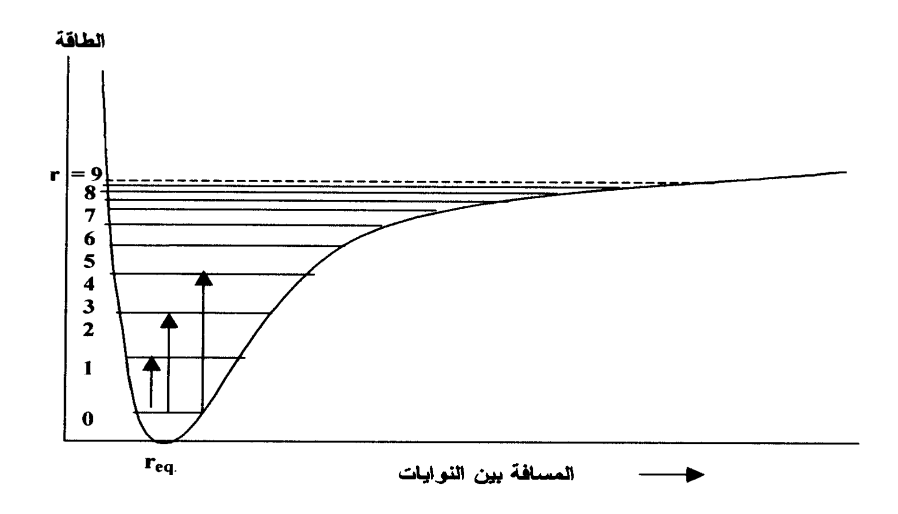
بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة مستويات طاقة المـــهتز التوافقـــي، المعادلـــة:

$$\varepsilon_v = \frac{Ev}{hc} = (v+1/2)\overline{\upsilon}$$

وهـــي نفـــس المعادلـــة رقـــم (1.30) والتـــي يعـــبر فيـــها عـــن الطاقـــة بالجول، نجد إنه يمكن كتابـــة :

$$\overline{\upsilon}_{osc} = \overline{\upsilon}_e [1- X_e (v + ½)] \qquad (1.36)$$

تمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمســـتوى v لذلـــك يصبـــح تـــردد الاهـــتزاز للمستوى v = 0 كـــالآتي:



شكل (10): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للحركة اللاتوافقية للجـزيء ثنائي الذرة.

$$\overline{\upsilon_0} = \overline{\upsilon_e}\ (1- \tfrac{1}{2} X_e)\ cm^{-1} \qquad (1.37)$$

تمثل هذه المعادلة تردد نقطـــة الصفـر أمـا طاقـة نقطـة الصفـر للمـهتز اللاتوافقي تصبـح :

$$\varepsilon_0 = \tfrac{1}{2}\overline{\upsilon_e}\ (1- \tfrac{1}{2} X_e)\ cm^{-1} \qquad (1.38)$$

من هنا نرى أن طاقة الصفر تختلف قليـلا عـن قيمتـها فـي حالـة المـهتز التوافقي. ونعلم أن قانـون الانتقـاء للمـهتز التوافقـي $\Delta V = \pm 1$، أمـا في حالة المهتز اللاتوافقي فإن هذا القـانون يصبـح :

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

والانتقال المضاعف في حالة المهتز اللاتوافقي يصبح ممكنا ولكن احتمالية الانتقال وبالتالي شدة الخط الطيفي تكون أقل عندما تتغير بأكثر من واحد. من المعروف أن معظم الجزيئات عند درجات الحرارة العادية تكون في أوطأ حالة اهتزازية أي عند $v = 0$. يمكن حساب عدد الجزيئات في المستوى $v = 1$ مقارنة بعددها في المستوى $v = 0$ من قانون بولتزمان للتوزيع:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon hc}{KT}} \qquad (1.39)$$

الفرق بين المستويات الاهتزازية يكون في حدود $10^3\ cm^{-1}$ وبالتعويض في معادلة بولتزمان نحصل على:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left(\frac{-6.63\times10^{-34}\times3\times10^{10}\times10^{3}}{1.38\times10^{-23}\times300}\right)$$

$$= \exp(-4.8) \cong 0.008 \qquad (1.40)$$

أى أن تعداد المستوى $v = 1$ يساوى تقريبا 0.01 أو 1% من تعداد المستوى الأرضي $v = 0$. يعتبر عدد الجزيئات في المستويات المثارة العليا أقل بكثير ويمكن إهماله. عموما يمكن بدرجة تقريبية جيدة إهمال جميع الانتقالات التي تحدث من المستوى $v = 1$ فما فوق. نهتم بالانتقالات التي تبدأ من $v = 0$، ونعتبر أول ثلاثة انتقالات تبدأ من $v = 0$

(1) في حالة الانتقال $v = 0 \longrightarrow v = 1$

$\Delta v = +1$

$$\Delta \varepsilon_1 = \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} \qquad (1.41)$$

$$= [\{(1+½)\overline{\upsilon_e} - (1+½)^2 \overline{\upsilon_e} X_e\} - \{(0+\overline{\upsilon_e} - (0+½)^2 \overline{\upsilon_e} X_e\}]$$

$$= \overline{\upsilon_e} \; (1 - 2X_e)\ cm^{-1} \qquad (1.42)$$

(2) في حالة الانتقال $v = 0 \longrightarrow v = 2$

$\Delta v = +2$

$$\Delta \varepsilon_2 = 2\, \overline{\upsilon_e} \; [1 - 3X_e]\ cm^{-1} \qquad (1.43)$$

(3) في حالة الانتقال $v = 0 \longrightarrow v = 3$

$\Delta v = +3$

$$\Delta \varepsilon_3 = 3\overline{\upsilon_e} \; [1 - 4X_e]\ cm^{-1} \qquad (1.44)$$

يعـرف الامتصـــاص النـــاتج عـــن الانتقـــال $\Delta \varepsilon_1$ بالامتصـــاص الأساســـي **Fundamental Absorption**، أما الامتصاصات التـــي تنشـــأ عـــن الانتقـــالات $\Delta \varepsilon_2$ ، $\Delta \varepsilon_3$ تكون شدتها أقل كثـــيرا مـــن الامتصـــاص الأساســـي ويطلـــق عليـــها الــــتردد المضـــاعف الأول **First Overtone** والــــتردد المضـــــاعف الثـــاني **Second Overtone** علـــى التوالـــي. إن قيمـــة X_e تســـاوي تقريبـــا 0.01، ويمكننا القـــول بـــأن الامتصاصـــات الثلاثـــة $\Delta \varepsilon_1$ ، $\Delta \varepsilon_2$ ، $\Delta \varepsilon_3$ تقـــع بالقـــرب من $\overline{\upsilon_e}$ ، $2\overline{\upsilon_e}$ ، $3\overline{\upsilon_e}$ علـــى التوالـــي. ونـــأخذ مثـــالا علـــى ذلـــك

طيف HCl الذي يعطي امتصاصاً قوياً عند $2866\ cm^{-1}$ وآخر ضعيفاً عند $5668\ cm^{-1}$ وآخر ضعيفاً أيضاً عند $8347 cm^{-1}$. وبحل أي معادلتين من المعادلات التالية:

$$\overline{\upsilon_e}\ (1 - 2X_e) = 2886\ cm^{-1}$$

$$2\overline{\upsilon_e}\ (1 - 3X_e) = 5668\ cm^{-1}$$

$$3\overline{\upsilon_e}\ (1 - 4X_e) = 8347\ cm^{-1}$$

نحصل على تردد الاتزان

$$\overline{\upsilon_e} = 2990\ \ cm^{-1}\ \ ,\ \ X_e = 0.0174$$

عند درجات الحرارة العالية [أعلى من درجة حرارة الغرفة] تظهر الأشرطة الساخنة Hot Bands التي تنشأ عن الانتقالات:

$$v = 1 \longrightarrow v = 2\ \ ,\ v = 2 \longrightarrow v = 3$$

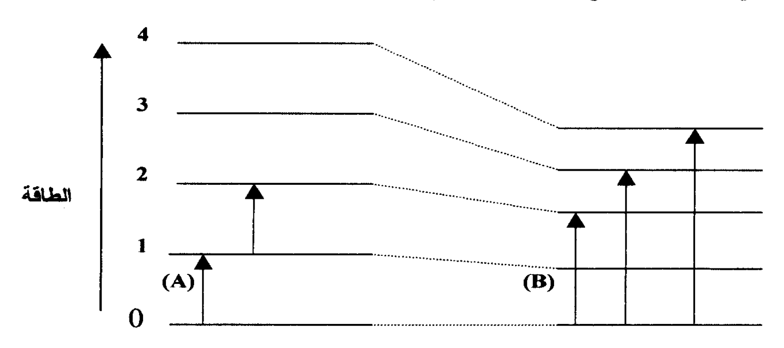
وذلك لأن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد عند درجات الحرارة العالية. أي أنه يمكن أن يتواجد عدد كافي من الجزيئات في المستوى الاهتزازي v=1 وعند انتقالها إلى مستوى أعلى فإنها ستعطي امتصاصا ضعيفا و الانتقال إلى v=2 يعطى بالعلاقة:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=1} = \overline{\upsilon}_e (1 - 4X_e) \qquad (1.45)$$

يتضح من ذلك أن هذا الامتصاص الضعيف يحدث عند تردد أقل بقليل من تردد الانتقال الناتج عن الامتصاص الأساسي ، وتزداد شدة شريط هذا الامتصاص كلما ارتفعت الحرارة، لذلك سميت هذه الأشرطة بالأشرطة الساخنة Hot Bands.

مما سبق نرى أنه ينشأ عن اللاتوافق بعض النتائج المهمة مثل:

1 – تقل المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية كلما زاد العدد الكمي التذبذبي كما هو واضح من شكل (11).



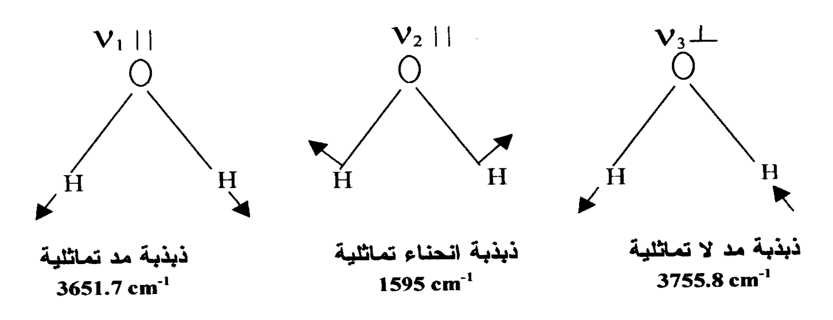
شكل (11): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها في حالة (A) المهتز التوافقي (B) المهتز اللاتوافقي.

2 – لا يتحقق قانون الانتقاء $\Delta v = \pm 1$. ولكن من المحتمل أن تأخذ الأعداد الكمية التذبذبية القيم $\pm 1, \pm 2, \pm 3 ...$. ويتكون الطيف عندئذ من الترددات الأساسية ومضاعفات تردد هذه الذبذبات (Overtones) أي عند الترددات $2\upsilon_1$ ،$3\upsilon_1$.. نتيجة مضاعفة التردد الأساسي.

3 – وأخيرا يظهر في طيف الجزيئات متعددة الذرات أشرطة ناتجة عن تراكب أو جمع ترددين أو أكثر $\upsilon_1 + \upsilon_2$ أو الفرق بينهما $\upsilon_1 - \upsilon_2$. ويلاحظ دائما أن شدة امتصاص مضاعفات التردد أو أشرطة التراكب أو الفرق تكون أضعف بكثير من شدة امتصاص الأشرطة الأساسية وتظهر هذه الأشرطة في منطقة تحت الحمراء القريبة Near IR.

8:1 الأنماط الاعتيادية للذبذبات الأساسية (للجــزيء المتعــدد الــذرات)
Normal Modes of Vibrations (Poly Atomic Molecule)

الجزيء غير الخطي الذي يحتوي علـى عـدد N مـن الـذرات لديـه ثلاث درجات من الحرية تناظر الحركـة علـى المحـاور الكرتيزيـة الثلاثـة، فيكون للجزيء 3N درجة من درجات الحريـة ثلاثـة منـها انتقاليـة بسـبب انتقال الجـزيء علـى المحـاور الثلاثـة، وثلاثـة دورانيـة بسـبب دوران الجزيء حول المحاور الثلاثـة، ويبقـى بعـد ذلـك 3N-6 حركـة تذبذبيـة. إذا من المفروض أن يظهر للجـزيء غـير الخطـى امتصـاص قـوى عنـد 3N-6 من الترددات المختلفة . الأنماط الاعتياديـة الثلاثـة لذبذبـات الجـزيء غير الخطي والذي يحتوي علـى ثـلاث ذرات مثـل H_2O موضحـة بالرسـم شـكل (12) .



شكل (12) : الأنماط الاعتيادية لذبذبات جزيء غير خطي ثلاثي الذرات (H_2O)

في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات مثل CO_2 تظهر لها 4 = 3N-5 أنماط قياسية للذبذبات كما هو مبين بالشكل (13).

(1)

O = C = O

مد لا تماثلي نشط
للأشعة تحت الحمراء

(2.a)

O = C = O

(3)

O = C = O

مد تماثلي غير نشط
للأشعة تحت الحمراء

(2.b)

O = C = O

انحناء نشط للأشعة تحت
الحمراء – يوجد انحلال

شكل (13): الأنماط القياسية للذبذبات في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات (CO_2).

وحيث إن الذبذبتين (2.a)، (2.b) ، (شكل13)، لهما نفس التردد فإننا نتوقع وجود ثلاثة ترددات تذبذبية مختلفة للجزيء، ولكن لا يظهر في طيف امتصاص هذا الجزيء غير شريطين فقط عند $667\ cm^{-1}$ ، $2349\ cm^{-1}$ وذلك بسبب قانون الانتقاء والانحلال Degenarcy. ويقصد بالانحلال وجود مستويين أو أكثر من مستويات الطاقة بنفس قيمة الطاقة تماما.

جدول (2): درجات الحرية لجزيء متعدد الذرات.

الحركة	درجات الحرية	
	غير خطي	خطي
الانتقالية	3	3
الدورانية	3	2
التذبذبية	3N- 6	3 N-5
المجموع	3 N	3 N

9:1 قوانين الانتقاء وشدة الأشرطة
Selection Rules and The Intensity of Bands

لكي يحدث امتصاص للأشـــعة الكهرومغناطيســية، مــن وجهـــة نظــر الميكانيكــا الكلاســيكية، يجــب أن يحــدث تغيــر فــي عــزم ثنــائي القطـــب [للمجموعة المهتزة] للرابطـــة أثنـــاء التذبــذب. وتتناســب شــدة الامتصـــاص مع مربع التغير في عزم ثنائي القطب. فكلمـــا كـــان التغيــر فــي عــزم ثنــائي القطب كبيراً كلما كانت شدة شريط الامتصاص قويـــة طبقـــاً للعلاقـــة.

$$A \propto \left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2 \qquad (1.46)$$

حيث A شدة الامتصاص، و μ عزم ثنـــائي القطـــب، r المســـافة بيـــن النواتين [لذبذبة المـــد].

والجدير بالذكر أنه في حالـــة عـــدم وجـــود تغـــير فـــي عـــزم ثنـــائي القطب تكون شدة شريط الامتصـــاص صفـــراً أي لا يوجـــد شـــريط امتصـــاص. نلاحظ أيضاً أن قانون الانتقـــاء لـــه دور كبـــير فـــي اختفـــاء بعـــض أشـــرطة الامتصاص. ويمكن توضيح ذلـــك بـــالرجوع مـــرة ثانيـــة إلـــى ثـــاني أكســـيد الكربون الموضح بشـــكل (14).

$\overset{\delta^-}{O} = \overset{\delta^+}{C} = \overset{\delta^-}{O}$ (← →) $\qquad \overset{\delta^-}{O} = \overset{\delta^+}{C} = \overset{\delta^-}{O}$ (← ←) $\qquad O = C = O$ (↓ ↑ ↓) $\qquad O = C = O$

شكل (14): ذبذبات ثاني أكسيد الكربون.

مجموعة الكربونيل دائماً مســـتقطبة بســـبب الاختـــلاف فـــي الســـالبية الكهربائية بين الكربون و الأكسجين. تمـــدد هـــذه الرابطـــة يزيـــد مـــن عـــزم ثنائي القطب وتـــزداد عندئـــذ شـــدة امتصـــاص شـــريط المـــد $C = O$ فـــي

الأحماض والكيتونات والألدهايد وأحماض الكلورايد...إلــخ. وهــذا هــو ســبب ظهور شريط امتصاص هذه المجموعة دائمــاً قويــاً.

قانون الانتقــاء الــذي يحكــم الانتقــال التذبذبــي التوافقــي لجــزيء ثنائي الذرة من وجهة نظر ميكانيكــا الكــم هــو $\Delta v = \pm 1$ حيــث v العــدد الكمي التذبذبــي.

10:1 أنواع الذبذبات الجزيئية

Types of Molecular Vibrations

1) ذبذبة المد Stretching Vibration

عبارة عن حركة دورية للأمام والخلف (مــد وارتخــاء) علــى محــور رابطة التكافؤ بين ذرتين أو ثلاث مثل $\overleftarrow{C} - \overrightarrow{H}$ وينتــج عــن ذلــك تغــير فــي طــول الرابطــة Bond Length. وحيــث إن كتلــة ذرة الــهيدروجين أخــف بكثير من كتلــة ذرة الكربــون، عــلاوة علــى أنــها أحاديــة التكــافؤ، فــإن حركتها تكون أكبر بكثير من حركة ذرة الكربــون. أمــا فــي حالــة مجموعــة الكربونيل C = O نجد أن حركــة ذرة الكربــون تســاوى تقريبــاً حركــة ذرة الأكسجين بسبب تقاربهما في الكتلة الذرية. يطلق علــى ذبذبــة المــد ذبذبــة المد أحادية الرابطة أو ثنائية الرابطة أو ثلاثيــة الرابطــة إذا كــانت الرابطــة بين الذرات أحادية أو ثنائية أو ثلاثيــة علــى التوالــي. يعتمــد تــردد ذبذبــة المد على عدد الروابط بين الذرات فكلما زاد عــدد الروابــط زاد ثــابت القــوة وزاد تبعاً لذلك تردد الذبذبة. وتصنف ذبذبة المــد إلــى :

أ- ذبذبة المد التماثلية: Symmetrical Stretching Vibration

عندما ترتبط ذرتان متشابهتان بذرة مركزية واحدة مثل CH_2 تنشأ ذبذبتا مد إحداهما ذبذبة المد التماثلية وذلك عندما تتحرك كل من الذرتين المتشابهتين على محور خط التكافؤ مع الذرة المركزية، في نفس الطور والأخرى هي :

ب ـ ذبذبة المد اللاتماثلية: Asymmetrical Stretching Vibration

تنشأ عندما تتحرك الذرتان المتشابهتان على امتداد محور خط تكافؤهما مع الذرة المركزية في عكس الطور(شكل 15).

الفرق بين تردد ذبذبات المد التماثلية واللاتماثلية للمجموعة CH_2 ليس كبيراً. طاقة " أو تردد" الذبذبة التماثلية أقل من طاقة "أو تردد" الذبذبة غير التماثلية. إذا كان للجزيء ذرات طرفية مختلفة مثل HCN ، ClCN فإن ذبذبتي المد لن يكونا عندئذ تماثلية ولا تماثلية ذات روابط متشابهة ولكن سيكون لديهما نسب متغيرة من حركة المد لكل مجموعة.

شكل (15): ذبذبات المد التماثلي واللاتماثلي.

2) ذبذبة الانحناء أو الثني Bending Vibration

عبارة عن الحركة عبر رابطة التكافؤ بين الذرات أو هي الاهتزازة التي ينشأ عنها تغير في زاوية الرابطة Bond angle . ثابت

قوة ذبذبة الانحناء أقل بكثير من ثابت القوة في ذبذبة المد. وعلى هذا الأساس نتوقع أن يكون تردد ذبذبة المد أعلى بكثير من تردد ذبذبة الانحناء لنفس المجموعة المهتزة. ويكفي أحياناً وصف الذبذبة بذبذبة الانحناء فقط ولكن في بعض الأحيان نكون في حاجة إلى المزيد من المعلومات فنلجأ إلى تصنيف ذبذبة الانحناء إلى (شكل14):

1- ذبذبة الالتواء : **Deformation Vibration**

يطلق على ذبذبة الانحناء ذبذبة التواء عندما يحدث تغير في زوايا الروابط بين ذرات المجموعة المهتزة. وتسمى ذبذبة الالتواء ذبذبة الالتواء الهيكلي (Skeletal Bending Vibration) عندما يكون التغير في الزاوية صغيراً جداً بسبب تأثر الذبذبة بحركة الذرات الأخرى.

2- ذبذبة الانحناء في المستوى وخارج المستوى:
In-Plane bending and out-of-Plane bending Vibrations

عندما تكون الاهتزازة عمودية على مستوى البنية مثل المركبات العطرية والإيثيلينية يطلق على ذبذبة الالتواء اسم الالتواء خارج المستوى، أما إذا كانت الاهتزازة في نفس مستوى البنية المستوية يطلق عليها ذبذبة الالتواء داخل المستوى.

3- ذبذبة التمايل : **Wagging Vibration**

عندما لا يعانى التجمع الذرى أي تغير داخلي في الزاوية بين الذرات بل يتحرك كوحدة صلده بالنسبة لباقي الجزيء حركة للأمام والخلف في مستوى عمودي على مستوى التماثل للجزيئات تسمى ذبذبة الانحناء ذبذبة التمايل.

4- ذبذبة التمرجح : Rocking Vibration

عندما يتحرك التجمع الذرى في حركة للأمام و الخلف كوحدة واحدة بالنسبة لباقي الجزيء في نفس مستوى التماثل للجزيئات يقال عن هذه الذبذبة ذبذبة التمرجح.

5- ذبذبة اللي : Twisting Vibration

عندما يدور التجمع الذرى كوحدة واحدة بالنسبة لباقي الجزيء للأمام والخلف حول محور الرابطة التي تربطه بباقي الجزيء تسمى ذبذبة الانحناء بذبذبة اللي.

شكل (16): أنواع ذبذبات الانحناء.

11:1 تأثير رامــــان: Raman Effect

يمكن وصف تأثير رامان بطريقـــة بســيطة علــى أنـــه التشـــتت غــير المرن للضوء الساقط علـــى المـــادة. عندمـــا يتفـــاعل فوتـــون مـــن الضـــوء المرئي ذو طاقة صغــيرة جــدا، إلــى درجـــة أنـــه لا يســـتطيع إثـــارة انتقـــال إلكتروني مع الجزيء فإنه يتشتت بـــإحدى الطـــرق التاليـــة:

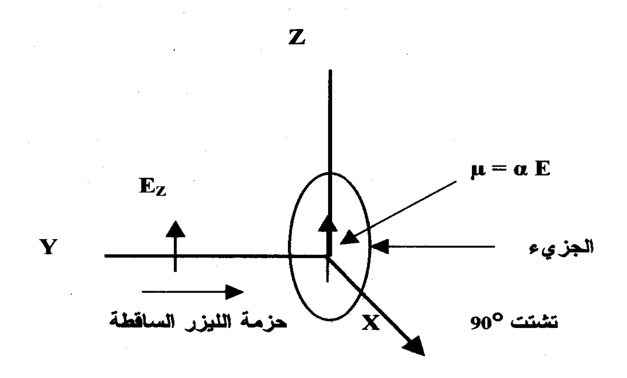
يمكن أن يتشتت تشتتا مرنا و يحتفظ بطاقتـــه التـــي ســـقط بـــها علـــى الجزيء. وهذا هـــو تشـــتت رايلـــى Rayleigh Scattering. أو أنـــه يعـــانى تشتتا غير مرن وفي هذه الحالة إما أن يعطـــى الجـــزيء جـــزءا مـــن طاقتـــه أو يكتسب جزءا من طاقة الجزيء. والفوتون الذي يعـــانى فقـــدا فـــي طاقتـــه يعطـــى تشـــتت ســـتوكس Stokes Scattering. أمـــا ذلـــك الفوتـــون الـــذي يكتسب طاقة مـــن الجـــزيء يعطـــى تشـــتت ســـتوكس المضـــاد AntiStokes Scattering وتظهر الطاقة التـــي يكتســـبها الجـــزيء فـــي تشـــتت ســـتوكس كطاقة تذبذبية. و عندما يمتلـــك الجـــزيء طاقـــة زائـــدة عـــن طاقـــة الحالـــة الأرضية (عند حالة تذبذبية مثارة) فإن هـــذه الطاقـــة هـــي التـــي تفقـــد إلـــى فوتونات تشتت ستوكس المضـــــاد.

12:1 النظرية الكلاسيكية لتـــأثير رامـــان: Classical Theory

النظرية الكلاسيكية لتأثير رامـــان تعتـــبر الجـــزيء المشـــتت للضـــوء عبارة عن تجمع من الذرات يتحـــرك حركـــة اهتزازيـــة توافقيـــة بســـيطة، ولا تأخذ في اعتبارها تكميم الطاقـــة التذبذبيـــة.

عندما يوضع الجزيء في مجال كـــهربائي شـــكل (17) تحـــدث إزاحـــة للإلكترونات بالنســـبة لنواياتـــها (تنجـــذب النـــوى باتجـــاه القطـــب الســـالب

وتنجذب الإلكترونات باتجاه القطب الموجب)، وينتج عـــن ذلـــك عـــزم ثنــائي قطب كهربائي مســـتحث.



شكل (17): استقطاب الجزيء بالمجال الكهربائي للضوء الساقط.

في حالة المجالات الصغيرة يتناســب عــزم ثنــائي القطــب المســتحث μ_i مع شدة المجـــال E.

$$\mu_i = \alpha E \qquad (1.47)$$

حيــث α هــي ثــابت التناســب و يطلــق عليــها اســـتقطابية الجـــزيء Polarizability. والاستقطابية هي مقيـــاس لتـــأثير المجـــال الكـــهربائي فـــي إحداث اضطراب Distortion في السحابة الإلكترونيـــة. وينشـــأ عـــن المجـــال الكهربائي المتغير عزم ثنـــائي قطـــب يتذبـــذب بنفـــس الـــتردد. و تتغيرشـــدة المجال الكهربائي للموجات الكهرومغناطيســـية (حزمـــة لـــيزر) مـــع الزمـــن t كما في المعادلة التاليـــة:

$$E = E_0 \cos 2\pi t \upsilon_0 \qquad (1.48)$$

حيث E_o شدة المجال عند موضع الاتزان (ســعة الذبذبــة). υ_o تســاوى تــردد الأشعة (شعاع الليزر). أي أن الأشعة الكهرومغناطيســـية ســوف تحــدث فـــي الجزيء ثنائي قطب مستحث متذبذب تـــردده υ_o. وثنـــائي القطـــب المســـتحث سوف يبعث أو يشتت أشعة بتردد υ_o وهذا مـــا يطلـــق عليـــه تشـــتت رايلـــي Rayleigh Scattering.

نعتبر الحالة الخاصة للجزيء ثنائي الذرة والذي يتذبذب بـتردد υ_v فإذا كان الجزيء يتحرك حركة توافقية بسيطة فإن إزاحة النواة q_v في اتجاه محـــور التذبذب عند زمن t تعطى من العلاقة:

$$q_v = q_o \cos 2\pi t \upsilon_v \qquad (1.49)$$

حيث q_o سعة الذبذبـــة.

إذا تغيرت الاستقطابية أثنـــاء التذبـــذب فـــإن قيمتـــها لســـعة ذبذبـــة صغيرة تعطى من العلاقـــة:

$$\alpha = \alpha_o + (\delta\alpha/\delta q_v)_o \, q_v \qquad (1.50)$$

حيث α_o هـــي الاســـتقطابية عنـــد وضـــع الاتـــزان، $\delta\alpha/\delta q_v$ معـــدل تغـــير α بالنسبة للتغير في q_v وتحسب عنـــد موضـــع الاتـــزان، وبتعـــويض معادلـــة (1.49) في معادلة (1.50) نحصـــل علـــى:

$$\alpha = \alpha_o + (\delta\alpha/\delta q_v)_o q_o \cos 2\pi t \upsilon_v \qquad (1.51)$$

فإذا تفاعلت الأشعة الســـاقطة ذات الـــتردد υ_o مـــع الجـــزيء، نحصـــل مـــن المعـــادلتين 1.47 و1.48.

$$\mu_I = \alpha E = \alpha E_o \cos 2\pi t \upsilon_o \qquad (1.52)$$

وبتعويض معادلة (51) في المعادلة (52) نحصـــــل علـــى:

$$\mu_i = \alpha_o E \cos 2\pi t \upsilon_o + (\delta\alpha/\delta q_v)_o E_o q_o \cos 2\pi t \upsilon_v \cos 2\pi t \upsilon_o \qquad (1.53)$$

ويمكن إعادة كتابة هذه المعادلة على الصورة:

$$\mu_i = \alpha_o E_o \cos 2\pi t \upsilon_o + (\delta\alpha/\delta q_V)_o (E_o q_o/2) \times [\cos 2\pi (\upsilon_o + \upsilon_v)t + \cos 2\pi (\upsilon_o - \upsilon_v)t] \qquad (1.54)$$

الحد الأول من المعادلة يمثل تشتت رايلي و الحدان الآخران يمثلان تشتت ستوكس و تشتت ستوكس المضاد. يتضح من المعادلة السابقة أن الضوء سوف يتشتت بالترددات التالية:

υ_o = تشتت رايلي Rayleigh Scattering

$\upsilon_o \pm \upsilon_v$ = تشتت رامان Raman Scattering

ويطلق على التشتت ذى التردد $\upsilon_o + \upsilon_v$ تشتت ستوكس المضاد، والتشتت ذي التردد $\upsilon_o - \upsilon_v$ تشتت ستوكس.

وتبين المعادلة (1.54) أيضا أنه لكي يتحقق تشتت رامان يجب أن:

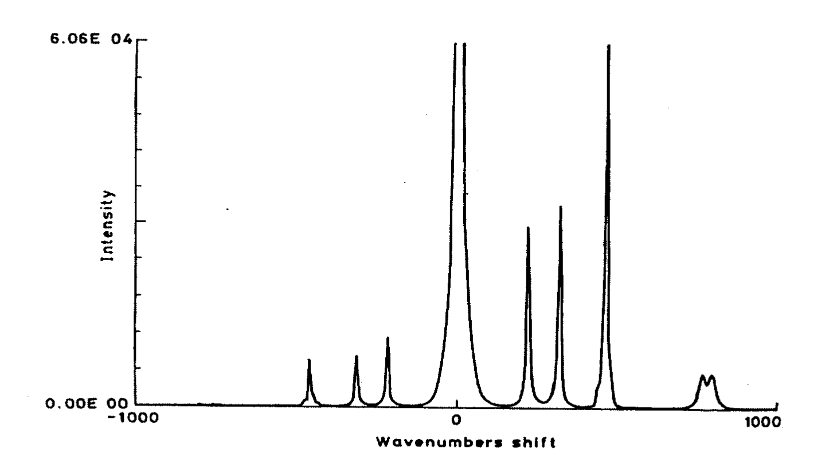
$$(\delta\alpha/\delta q_v)_o \neq 0$$

أي يجب أن يحدث تغير في الاستقطابية أثناء تذبذب الجزيء المتذبذب لكي تكون الذبذبة نشطة لرامان أو من النوع رامان النشطة Raman Active. و$\delta\alpha/\delta q_v$ تتغير بوضوح تبعا لنوع الجزيئات والأنماط التذبذبية في الجزيء ولذلك نلاحظ خطوط رامان بشدات مختلفة.

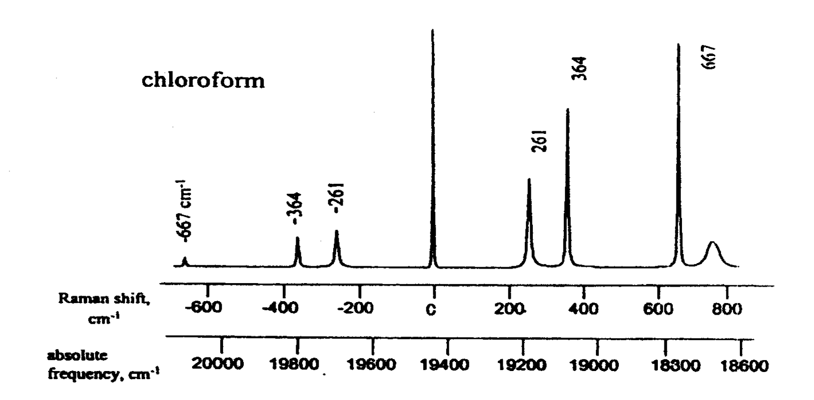
يتضح أيضا (وإن كان ذلك لا يظهر في المعادلة) أن $\delta\alpha/\delta q_v$ يكون عادة أصغر بكثير من α_o لذلك يكون تشتت رامان أضعف بكثير من تشتت رايلي.

وطيف رامان عبارة عن علاقة بين شدة رامان (الفوتونات / ثانية) وإزاحة رامان (بمقلوب السنتيمتر cm^{-1})، وكل قمة في الطيف تقابل إزاحة رامان Raman shift الناتجة من طاقة الضوء الساقط $h\upsilon_o$، وتقع قمم تشتت

ستوكس وستوكس المضاد متناظرة حول قمة را يلي ولكن بشـــدة مختلفـــة، أي أن ازاحات رامـــان تكون موجبـــة وسالبة. شكل (18a) وإزاحة رامـــان $\overline{\upsilon_v}$ (بمقلـــوب السنتيمتر) يرمز لها أحيانـــا في المراجـــع $\Delta\ \overline{\upsilon_v}$ بينمـــا يوجـــد الضوء المشـــتت عند التردد المطلق $\overline{\upsilon_0} \pm \overline{\upsilon_v}$ كما في الشـــكل (18b) و(18c1) و(18c2).

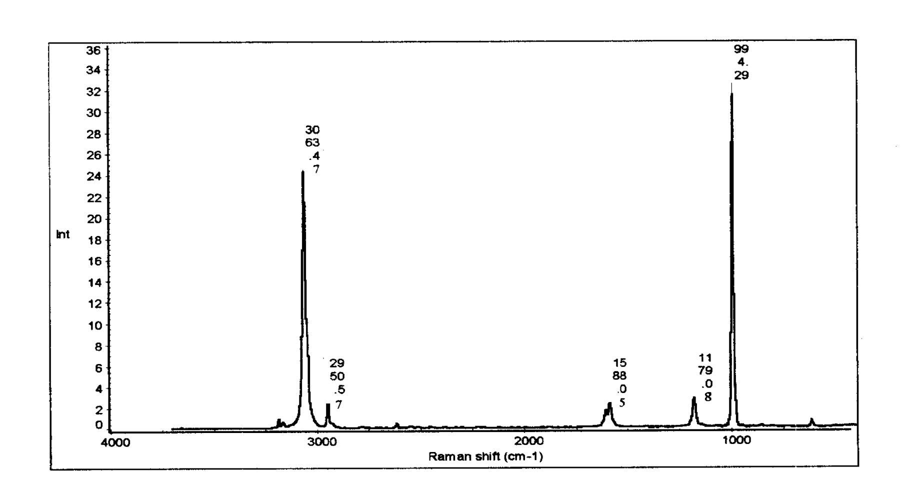


شكل (18a): خطوط رايلى وستوكس وستوكس المضاد لطيف رابع كلوريد الكربون.

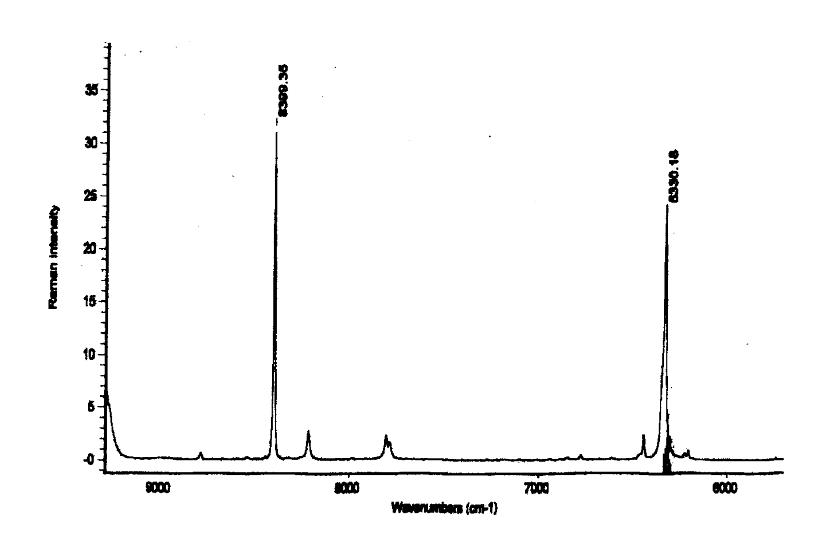


شكل(18b): إزاحة رامان $\Delta\bar{\upsilon}$ سم$^{-1}$ والعدد الموجي المطلق $\bar{\upsilon}$سم$^{-1}$ للكلوروفورم

.nm 514.5



شكل (18c1): طيف .البنزين بإزاحة رامان (نانومتر) 1064 nm.



شكل (18c2): طيف البنزين بالعدد الموجي.

وطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء يعتمد أيضا على الاهتزازات الجزيئية. وإزاحات رامان تمتلك نفس مدى طاقة امتصاص الأشعة تحت الحمراء، وفي كثير من الحالات يلاحظ نفس الطاقات في كل من إزاحة رامان وامتصاص الأشعة تحت الحمراء. وقانونا الانتقاء لامتصاص الأشعة تحت الحمراء وتشتت رامان يختلفان من وجهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية، يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة المهتزة أثناء التذبذب لكي يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء (أى أن $\delta\mu/\delta q_v \neq 0$)، وبالنسبة لتشتت رامان يجب أن يحدث تغير في استقطابية الجزيء أثناء تذبذبه لكي يحدث تشتت رامان، أي أن $(\delta\alpha/\delta q_v) \neq 0$). و مع ذلك فإن المعلومات الكيميائية التي تعطيها كل من مطيافية رامان ومطيافية تحت الحمراء واحدة. والفرق الأساسي بين الأمتصاص وتشتت رامان هو الاحتمال، والامتصاص يكون عادة الحالة الأكثر احتمالا.

13:1 نظرية الكم: Quantum Theory

نظرية الكم تعتبر أن الطاقة التذبذبية للجزيء مكماة، وأن شعاع الضوء ذا التردد υ_o يتكون من سيل من الجسيمات يطلق عليها فوتونات و طاقة كل منها تساوى $h\upsilon_o$ حيث h ثابت بلانك. وطبقا لسميكال Smekal يمكن فهم تأثير رامان على أساس أنه عملية تصادم بين فوتونات و جزيئات. قبل التصادم تكون طاقة الفوتون E وتردده υ_o وتكون هذه الكميات بعد التصادم هي E'، υ'_o

قبل التصادم

$$E = h\upsilon_o \qquad (1.55)$$

بعد التصادم

$$E` = h\upsilon`_o \qquad (1.56)$$

ونعتبر أن E_k , V_o , E_m , $V_o`$ هي طاقــة المســتويات وســرعة الجــزيء قبــل وبعد التصادم ونحصل من قوانين تحويل الطاقـــة علــى :

$$h\upsilon_o + mv_o^2/2 + E_k = h\upsilon`_o + mv_o^{`2}/2 + E_m \qquad (1.57)$$

يظهر من ذلك أن التغير في طاقة الحركــة أثناء التصادم صغـــير لحــد يمكن إهماله حيث إن الحد $h(\upsilon_o - \upsilon`_o)$ أكــبر بكثــير مــن $m/2(v^2_o - v^{`2}_o)$ حسب قيم m , $\upsilon`_o$ لذا يمكن تبسيط المعادلة (1.57) إلى:

$$\Delta\upsilon = \upsilon_o - \upsilon`_o = E_k - E_m / h \qquad (1.58)$$

في تــأثير رامــان يتشــتت الضــوء بــتردد $\upsilon`_o$. و بالمقارنــة بــتردد شــعاع الإثارة فإن تردد الضوء المشــتت يمكــن أن يكــون أكــبر أو مســاويا أو أقــل من تردد شعاع الإثارة كما يلــي:

$$\Delta\upsilon = \upsilon_o - \upsilon`_o < O \qquad (1)$$

وهذا يعنى أن طاقة المستوى الابتدائى أعلى من طاقة المستوى النـــهائى أى أن $E_k > E_m$، أى أن الفوتون المشتت سوف يمتلك طاقة أعلــى (اكتســـب طاقـــة) $(h\upsilon_o + E_K - E_m)$ من طاقة الفوتون الساقط، والطاقة الإضافية ناتجة عن الانتقال من المستوى K إلى المستوى m $(E_K > E_m)$. ويطلق على هذا النوع من التشتت تشتت ستوكس المضاد Antistokes Scattering ويظهر في طيف رامان خطـــوط ستوكس المضاد Antistokes Lines

$$\Delta \upsilon = 0 \qquad (2)$$

أو أن تظل مستويات طاقة الجزيء كما هـــي قبــل و بعــد التصـــادم و يطلـــق على هذا النوع من التشـــتت، تشـــتت رايلــي، Rayleigh Scattering.

و الحالة الأخيرة هـــي:

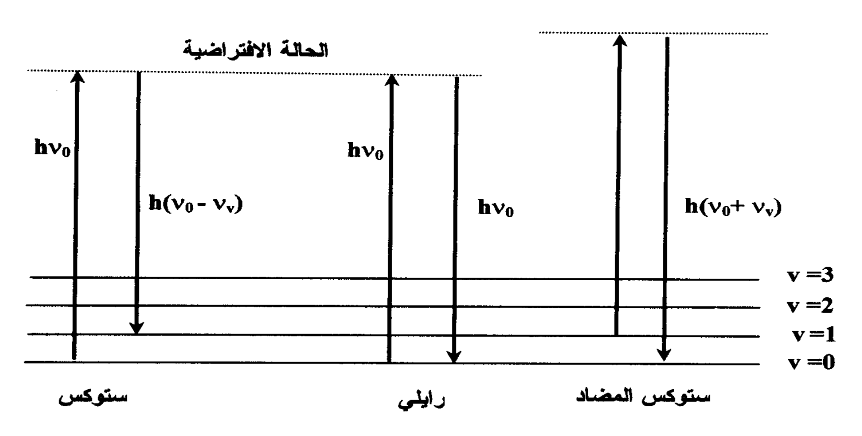
$$\Delta \upsilon = \upsilon_o - \upsilon'_o > 0 \qquad (3)$$

أي أن الأشعة الساقطة تسبب انتقالاً من مستوى الطاقة الأقل E_K إلـــى مســـتوى الطاقة الأعلى E_m و يصحب ذلك فقد في طاقة الأشعة المشـــتتة. أي أن الضـــوء سيتشتت بتردد أقل و يطلـــق علـــى هـــذا التشـــتت تشـــتت ســـتوكس Stokes Scattering ويظهر في طيف رامان خطوط ستوكس أي أن:

ينشأ تشتت رايلي مـــن الانتقـــالات التـــي تبـــدأ وتنتـــهى عنـــد نفـــس مستوى الطاقة التذبذبـــي. و ينشـــأ تشـــتت ســـتوكس رامـــان مـــن الانتقـــالات التي تبدأ من المســـتوى التذبذبـــي الأرضـــي و تنتـــهي عنـــد مســـتوى طاقـــة تذبذبى أعلى، بينما ينشأ تشتت ستوكس المضـــاد رامـــان مـــن الانتقـــالات مـــن مستوى طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أقـــل (شـــكل 19).

عنـــد درجـــات حـــرارة الغرفـــة الاعتياديـــة تكـــون معظـــم الذبذبـــات الجزيئية عند الحالة الأرضية، لذا يصبح حـــدوث انتقـــالات ســـتوكس المضـــاد أقل احتمالا من حـــدوث انتقـــالات ســـتوكس ونتيجـــة لـــهذه الحقيقـــة يكـــون تشتت ستوكس أقوى بكثير من تشتت ستوكس المضـــاد. وبتعبـــير آخـــر، فـــي درجات حرارة الغرفة الاعتيادية، وطبقا لتوزيع بولتزمـــان الـــذي ينـــص علـــى أن تعداد الجزيئـــات Population فـــي المســـتوى $V = 0$ أكـــثر بكثـــير مـــن تعدادها في المستوى $V=1$، لذا تظهر شـــدة خطـــوط ســـتوكس أقـــوى بكثـــير من شدة خطوط ستوكس المضاد، وبمـــا أن كـــلا مـــن هـــذه الخطـــوط يعطـــى نفس البيانات والمعلومات يكتفـــي عـــادة بقيـــاس خطـــوط ســـتوكس، والشـــكل يبين تشتت رامان في حالة الجزيء ثنائي الذرة. فـــي حالـــة مطيافيـــة رامـــان الاعتيادية نختار خط الإثارة υ_o بحيث تكـــون طاقتـــه أقـــل بكثـــير مـــن طاقـــة

الحالة الإلكترونية المثارة الأولـــى. والخـط المتقطـع بالشـكل يمـيز الحالــة الافتراضية (Virtual State) عن الحالـــة المثــارة الحقيقيــة.



شكل(19): يبين مستويات الطاقة لتشتت رايلى و ستوكس وستوكس المضاد.

وفــي حالـــة الذبذبــة غــير المنحلـــة Nondegenerate vibration ترتبط الشدة بدرجة الحرارة كما فـــي المعادلـــة (1.59).

$$I_R(\upsilon_o + \upsilon_v) / I_R(\upsilon_o - \upsilon_v) = \{ (\upsilon_o + \upsilon_v)^4 / (\upsilon_o - \upsilon_v)^4 \} \exp[-h\upsilon_v / kT] \quad (1.59)$$

حيث K ثابت بولتزمـــان

T درجة الحرارة المطلقـــة

ويمكــن حســاب درجـــة حــرارة العينـــة مـــن النســـبة بيـــن شـــدتي ستوكس وستوكس المضاد عن طريـــق المعادلـــة الســـابقة. وتكتـــب المعادلـــة السابقة بصورة أخرى كما يلـــي:

$$T = -\overline{\upsilon_v} \times 1.43879 / \left[\ln \frac{I(\text{anti-Stokes})}{I(\text{Stokes})} + 4 \ln \frac{\overline{\upsilon_o} - \overline{\upsilon_v}}{\overline{\upsilon_o} + \overline{\upsilon_v}}\right] \quad (1.60)$$

حيث $\overline{\upsilon}$ العدد الموجي بمقلوب السنتيمتر

$$\overline{\upsilon} = \upsilon/c = \lambda^{-1}$$

حيث c سرعة الضوء.

المعادلة السابقة عندما تكون خطوط ستوكس المضاد ضعيفة جدا، وتطبق فقط للأطياف التي لا يظهر فيها حالة الرنين Resonance condition.

التفلور يمثل مشكلة كبيرة في مطيافية رامان، تمتص العينة أو الشوائب الموجودة بالعينة شعاع الليزر وتبعثه كتفلور Flourecence. ليزرات الضوء المرئي (400-650nm) والتي كانت تستخدم قبل 1986م تحدث تفلورا للعينة أو للشوائب، وإذا حدث ذلك سوف تختفي أطياف رامان وسط التفلور العريض القوى. شريط التفلور من الممكن أن يكون أقوى بحوالي 10^4 مرة من إشارة رامان، وحتى إذا كان التفلور ضعيفا فإن ذلك أيضا سيكون أقوى من إشارات رامان الضعيفة ويطمسها بسهولة. وتفلور العينة أو شوائب العينة يمنع مشاهدة تشتت رامان لجزء كبير من العينات المهمة. وتفادى التفلور مهم جدا لاستخدامات مطيافية رامان في التطبيقات العلمية.

14:1 قانون الانتقاء وشدة رامان

Raman Selection Rule and Intensity

يمكن استخدام النظرية الكلاسيكية للمجال الكهرومغناطيسى في تفسير العديد من معالم شدة أشرطة رامان. ونذكر أن عزم ثنائي القطب المستحث بالمجال الكهربائي الخارجي يتناسب مع شدة المجال كما يلي:

$\mu_i = \alpha E$

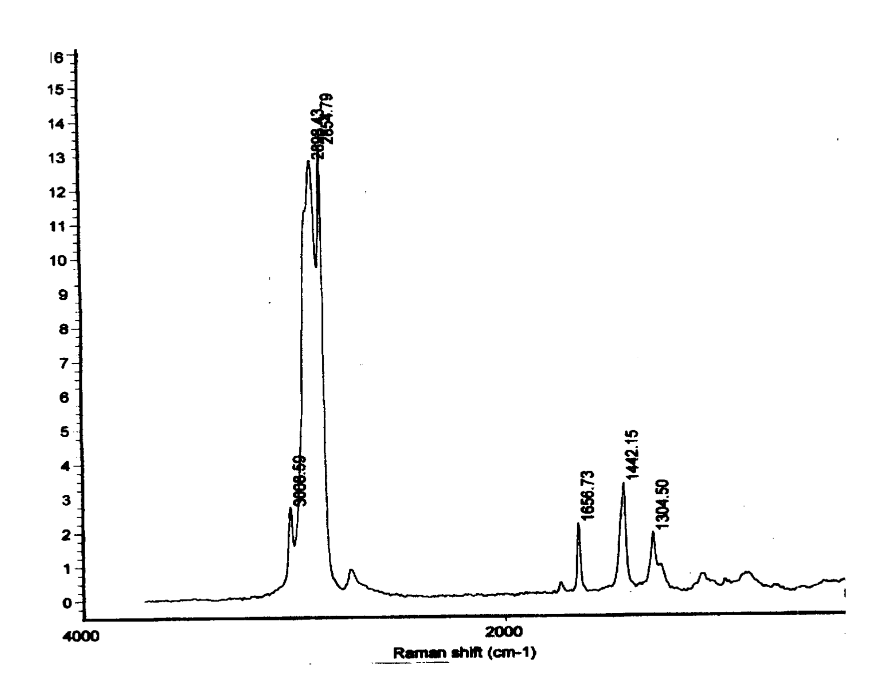
وأن ثنائي القطب المستحث يبعث أو يشــــتت الضـــوء عنـــد الـــتردد الضوئـــي لموجـــة الضـــوء الســـاقطة. ويحـــدث تشـــتت رامـــان لأن الذبذبـــة الجزيئيـــة تستطيع تغيير الاستقطابية. ويمكن وصف هـــذا التغـــير بمشـــتقة الاســـتقطابية $\delta\alpha/\delta q_v$. وتكتب قاعدة الانتقاء للذبذبة النشطة لرامـــان كمـــا يلـــي:

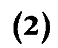
$$\delta\alpha/\delta q_v \neq 0$$

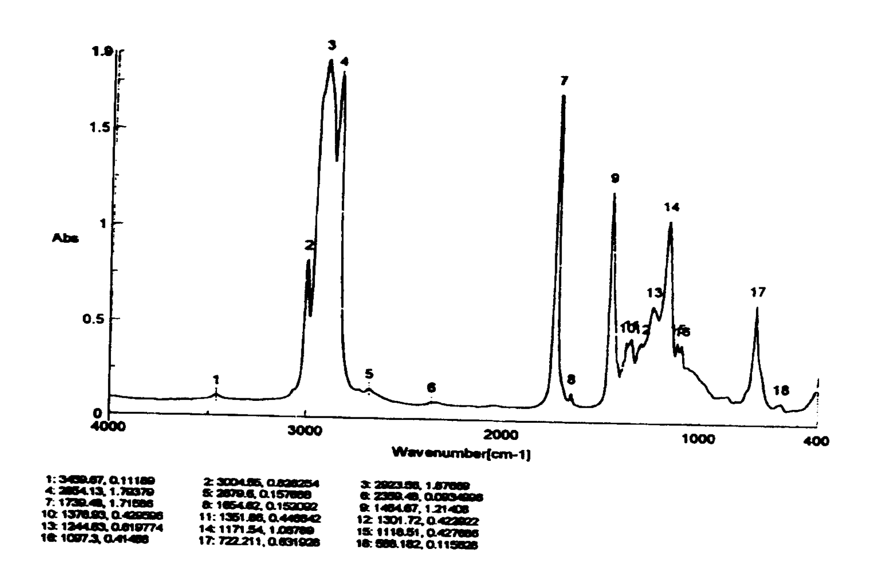
وكما نعلم أن قاعدة الانتقاء في حالـــة طيـــف تحـــت الحمـــراء ينـــص على : "لكي تكون ذبذبة تحت الحمـــراء نشـــطة يجـــب أن يحـــدث تغـــير فـــي عزم ثنائي القطب الدائم أثنـــاء الذبذبـــة". وتبيـــن نظريـــة المجموعـــة Group Theory أنه إذا كان الجزيء يمتلك مركـــزا للتمـــاثل فـــإن الذبذبـــات النشـــطة لرامان لا تكـــون تحـــت الحمـــراء نشـــطة والعكـــس صحيـــح. شـــدة التشـــتت تتناســـب مـــع مربـــع عـــزم ثنـــائي القطـــب المســـتحث، أي مربـــع مشـــتقة الاســـتقطابية: $(\delta\alpha/\delta q_v)^2$ و إذا كـــان التغـــير فـــي الاســـتقطابية، النـــاتج عـــن الذبذبة صغيرا، تكون مشتقة الاستقطابية قريبة مـــن الصفـــر، وســـوف تكـــون شدة شريط رامان ضعيفة. شدة خطـــوط رامـــان للجزيئـــات العاليـــة القطبيـــة مثـــل الرابطـــة O-H، تكـــون عـــادة ضعيفـــة، حيـــث إن المجـــال الكـــهربائي الخارجي لا يستطيع إحداث تغير كبـــير فـــي عـــزم ثنـــائي القطـــب و تمـــدد أو انحناء الرابطـــة لا يحـــدث تغـــيرا فـــي ذلـــك. المشـــتتات Scatters القويـــة لرامان تكون ســـحب الإلكـــترون Electron clouds لـــها موزعـــة مثـــل الروابط كربون – كربون المزدوجـــة $(C = C)$. ســـحابة إلكـــترون π للرابطـــة المزدوجـــة تضطـــرب فـــي المجـــال الكـــهربائي الخـــارجي، وتمـــدد وانحنـــاء الرابطة يغير توزيع كثافة الإلكترون بقـــدر كبـــير ويحـــدث تغـــيرًا كبـــيرًا فـــي عزم ثنائي القطب المستحث. وتعتمد شدة أشـــرطة رامـــان الملحوظـــة أيضـــا، على تركيز المجموعات الجزيئيـــة وأيضـــا علـــى شـــدة لـــيزر الإثـــارة. ومـــن جهة أخرى فـــإن نظريـــة ميكانيكـــا الكـــم تربـــط تـــرددات التشـــتت و الشـــدة بمستويات الطاقة التذبذبية والإلكترونيـــة للجـــزيء.

إذا قارنا أطيـــاف رامـــان وتحـــت الحمـــراء لمجموعـــة الاســـتر فـــي الأحماض الدهنية (شكل20) نلاحظ أن شـــدة خـــط (C=O) فـــي طيـــف رامـــان ضعيف بينما شدة شريط هذه المجموعـــة فـــي طيـــف تحـــت الحمـــراء قـــوى، وخط (C=C) يكون قوياً في طيف رامان وضعيفا فـــي طيـــف تحـــت الحمـــراء.
كما يبين (شـــكل 21) طيـــف رامـــان للســـيكلو هيكســـين Cyclohexene الـــذي يظهر فيه خط(C=C) قويـــاً.

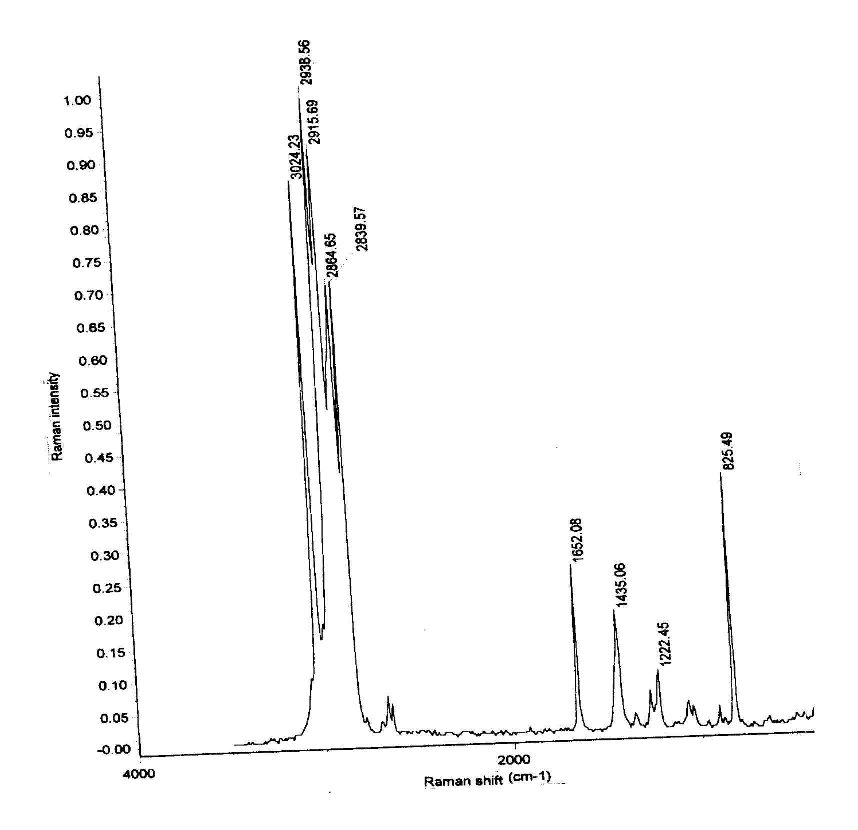
(1)







شكل (20): طيف تشتت رامان (1) تحت الحمراء (2) بتحويل فورير لزيت نباتى (Oil).



شكل (21): طيف رامان للسيكلوهيكسين.

15:1 الاستقطابية: Polarizability

تعرف الاستقطابية α من المعادلة الآتية

$$\mu_i=\alpha E$$

وهي كمية ممتدة Tensor لذا فهي لديها مركبات في كل من الاتجاهات X ,Y, Z في نظام الإحداثيات الكرتيزية، لذلك فإن المجال الكهربائي في أحـــد الاتجاهـــات

يمكن أن يستحث مركبة لعزم ثنائي القطب في الاتجاهات Y , Z , X كما هو معروف في المعادلات الآتية:

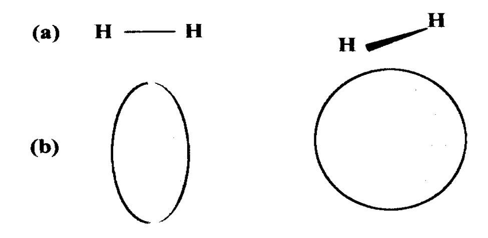
$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$
$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$
$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

وهذه المعادلات يمكن صياغتها على هيئة مصفوفة كما يلى:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

وتسمى المصفوفة الأولى من جهة اليمين ممتد الاستقطابية Polarizability Tensor (كمية الاستقطابية المتجهة). وفي حالة تشتت رامان الاعتيادي يكون هذا الممتد Tensor متماثلا أى أن $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ($\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ،$\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ ،$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$). ووفقا لميكانيكا الكم تكون الذبذبة من نوع رامان نشطة Raman Active إذا تغير أحد مكونات ممتد الاستقطابية أثناء التذبذب.

في حالة الجزيئات الصغيرة يمكن أن نرى بسهولة إذا كانت الاستقطابية تتغير أم لا أثناء التذبذب. نعتبر أولا جزيء ثنائي الذرة مثل H_2 كما هو موضح في الشكل (22).



شكل (22): جزيء الهيدورجين وإهليجي الاستقطابية له
(منظور من اتجاهين متعامدين).

الاستقطابية لهذا الجزيء متباينة الخواص Anisotropy أي أن الإلكترونات المكونة للرابطة تزاح بسهولة أكثر عند تطبيق المجال الكهربائي في اتجاه محور الرابطة من تطبيقه عبر هذا الاتجاه، ويمكن التحقق من ذلك عمليا عند دراسة الشدة المطلقة للخطوط في أطياف رامان، فقد وجد أن عزم ثنائي القطب المستحث عند استخدام المجال على محور الرابطة يساوى تقريبا ضعف قيمته الناتجة عند تطبيق المجال عبر المحور، و عند تطبيق المجال في الاتجاهات الأخرى تنتج قيم وسطية لعزم ثنائي القطب. ويمكن تمثيل الاستقطابية في الاتجاهات المختلفة بطريقة ملائمة، وذلك برسم إهليجي الاستقطابية (أو بيضاوي الاستقطابية) Polarisability Ellipsoid كما في الشكل (22). يمثل هذا الاهليجي سطحا ثلاثى الأبعاد تتناسب فيه المسافة من المركز الكهربائي للجزيء (مركز الجاذبية) مع $1 / \sqrt{\alpha_i}$ حيث αi هي الاستقطابية على طول الخط الذي يصل النقطة (i) على سطح الإهليجي مع المركز الكهربائي (أو مركز الجاذبية). وكلما كانت الاستقطابية كبيرة كلما كان

محــور الإهليجــي صغــيرا والعكــس صحيــح. وبدلالــة مصطلــح إهليجــى الاستقطابية يمكن صياغة قانون الانتقاء لرامان علـــى النحــو التــالي:

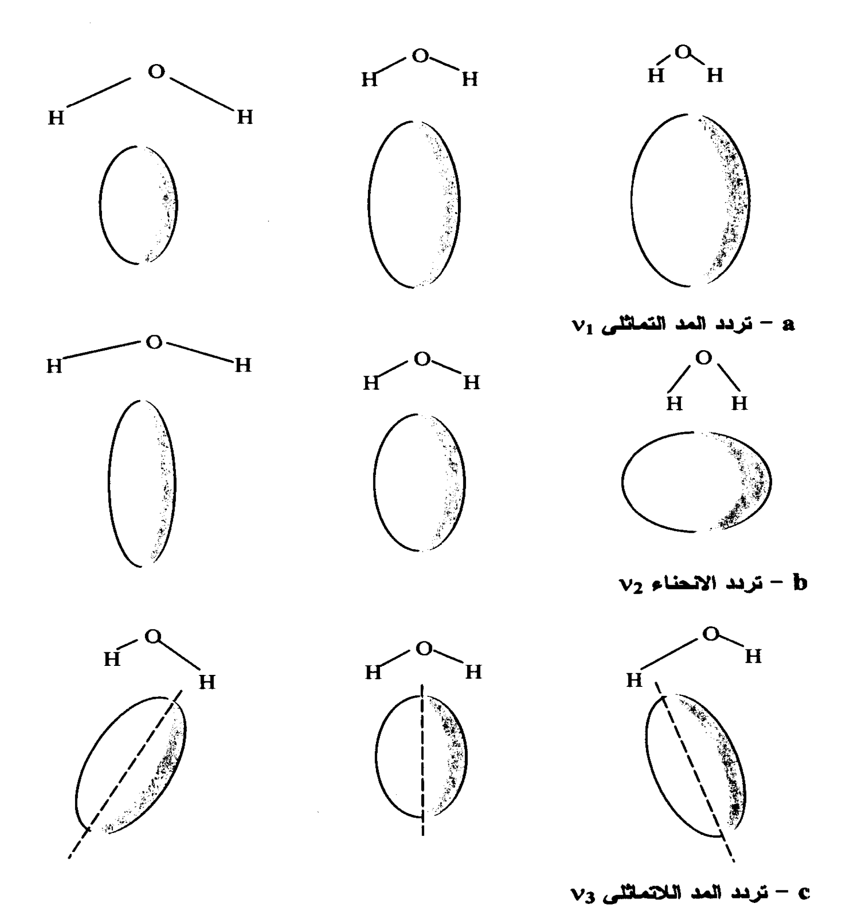
تكون الذبذبة من النوع رامان نشطة إذا تغير حجم أو شكل أو اتجاهيـــة Orientation إهليجي الاستقطابية أثناء التذبذب الاعتيادي.

نعتبر أولا جزيء الماء H_2O (جزيء غير متماثل القمــة)، شــكل (23) يبين إهليجي الاستقطابية لهذا الجزيء. كما يبين الشكل أيضـــا أنمـــاط التذبــذب الاعتيادية $\upsilon_3, \upsilon_2, \upsilon_1$ له.

1- في حالة ذبذبة المد التماثلية (a) الجزيء ككل يزداد وينقــص فـــي الحجــم، عندما تتمدد الرابطة تصبح الإلكترونات المكونة لها أقل ترابطا بـــالنوى وتصبــح الرابطة أكثر استقطابا، عندئذ يتوقع أن يقل حجم إهليجي الاســـتقطابية لجـــزيء الماء H_2O أثناء تمدد الروابط ويزداد الحجم عندما تنكمش الروابط، ولكن يظـــل الشكل ثابتا.

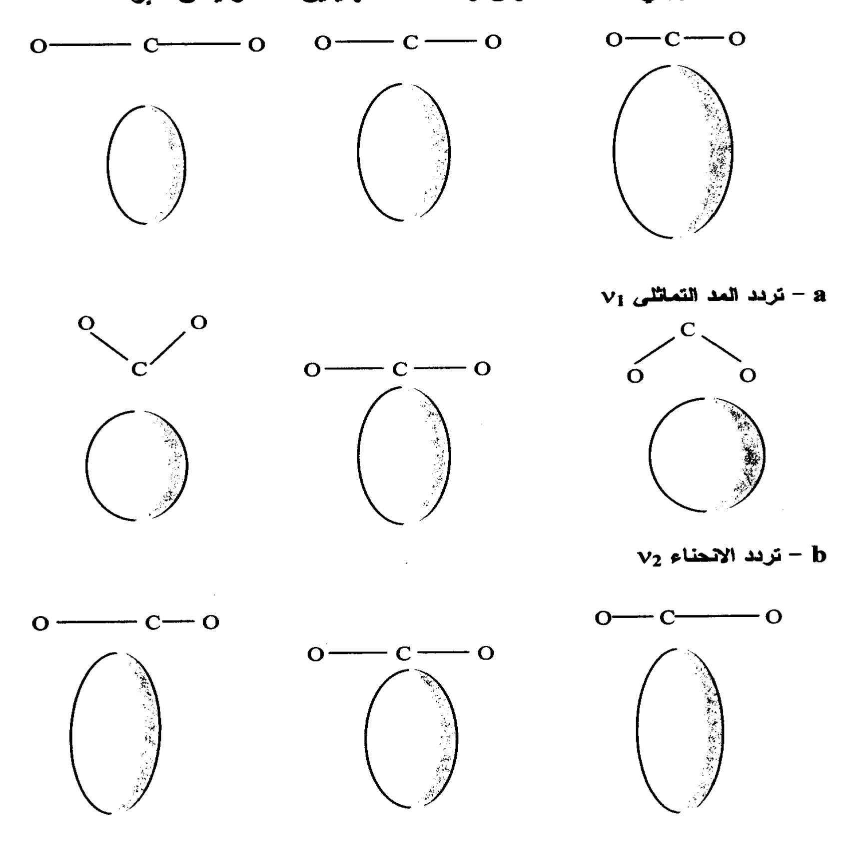
2- في حالة ذبذبة الانحناء في (b) فإن شكل الإهليجي هو الذي يتغير أكـــثر. إذا تخيلنا أن سعة الذبذبات كبيرة جدا، نرى أنه عند إحدى النهايتين (على اليســـار) يقترب الجزيء من الوضع الخطى مع المحور الأفقي، بينما عند النهاية الأخـــرى (على اليمين) يقترب الجزيء من الجزيء ثنائي الذرة مع المحـــور الرأســـي (إذا كانت ذرتا الهيدروجين في الغالب متطابقتين).

3- في حالة ذبذبة المد اللاتماثلية υ_3 في (c) يظل كـــل مـــن الحجـــم والشـــكل ثابتا تقريبا، لكن اتجاه المحور الأكبر (المنقط) يتغـــير بوضـــوح. وهـــذا يعنـــى أن كل الذبذبات تتغير، على الأقـــل فـــي أحـــد خـــواص الإهليجـــي و جميعـــها تكون من نوع ذبذبات رامـــان النشـــطة.



شكل (23): تغير حجم وشكل واتجاه إهليجي الاستقطابية للماء خلال أنماطه التذبذبية الثلاثة (في الوسط وضع الاتزان وعلى الجانبين الأيمن والأيسر النهايتين القصوتين لكل ذبذبة.

نعتبر الآن الجزيء الخطى ثلاثي الذرة CO_2، الشكل(24) يوضح الأنماط التذبذبية الأساسية له $\upsilon_1 , \upsilon_2 , \upsilon_3$. كما يوضح أوضاع الجزيء وإهليجي الاستقطابية التقريبي له عند الاتزان وعند النهايتين القصوتين للإزاحة.



c – تردد المد اللاتماثلى ν_3

شكل (24): شكل إهليجي الاستقطابية لجزيء ثاني أكسيد الكربون خلال أنماطه التذبذبية.

1- في حالة ذبذبة المد التماثلية υ_1 يتغير حجم الجزيء وتتغير في نفس الوقت العناصر القطرية (α_{XX} , α_{YY} ,α_{ZZ})، إذا فهذه الذبذبة تكون من نوع رامان نشطة.

2- ويمكن التفكير في أن الذبذبتين υ_3, υ_2 تكونان من نوع رامان نشطة أيضا، إلا أن هذا غير صحيح لأن كلا من الذبذبتين ليست من نوع رامان نشطة. بالرغم من أن حجم الإهليجي يتغير أثناء التذبذب υ_3 إلا أن شكل وحجم هذا الإهليجي متساوى تماما عند النهايتين القصوتين (q &+q −) للتذبذب υ_3 لثاني أكسيد الكربون، لذلك فإن الذبذبة υ_3 لثاني أكسيد الكربون ليست من نوع رامان نشطة، إذا أخذنا في الاعتبار الازاحات الصغيرة حيث إنه في حالة الإزاحات الصغيرة لا يتغير حجم وشكل الإهليجي.

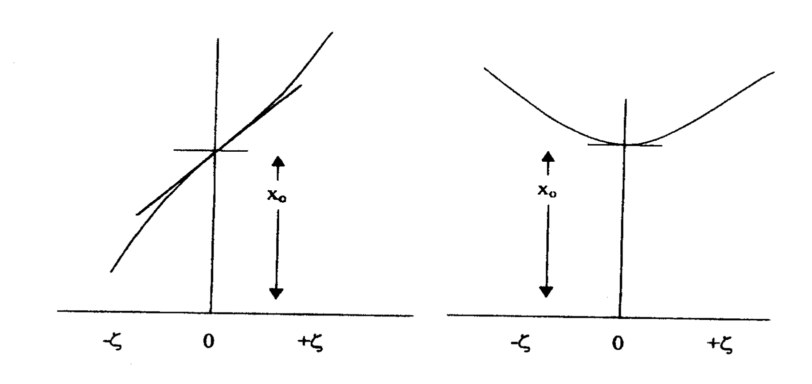
3- في حالة υ_2 شكل الإهليجى عند الوضعين النهائيين يشبه الكرة. على أية حال حجم وشكل إهليجى عند (q + & q −) متساوى تماما، إذا فهذه الذبذبة ليست من نوع رامان نشطة أيضا مثل υ_3.

يتضح من المثالين السابقين أن تعريف نشاط رامان الذي ينص على "يكون التذبذب من نوع رامان نشطا إذا تغير حجم وشكل واتجاهية إهليجى الاستقطابية أثناء التذبذب" لا يعد كاملا، فقد يكون التذبذب من نوع رامان غير نشط إذا بقى شكل وحجم إهليجى الاستقطابية متساويا عند النهايتين القصوتين للإزاحة (q+ & q −).

ويمكن مناقشة المثال السابق لثاني أكسيد الكربون بطريقة أكثر وضوحا على أساس تغير الاستقطابية مع بعض محاور الإزاحة و التي تأخذ عادة الرمز ζ أي أنه في حالة حركة المد فإن ζ تقيس تمدد (موجب) أو انكماش (سالب) الرابطة المعنية. وفي حالة ذبذبة الانحناء تقيس ζ إزاحة زاوية الرابطة عن قيمتها في وضع الاتزان، وقيمζ الموجبة و السالبة ترجع إلى اتجاهات الإزاحة المضادة.

نأخذ أولا ذبذبة المد التماثليـــة υ_1، إذا كـــانت α_o هـــى قيمـــة الاســـتقطابية عند موضع الاتزان (في مركز الرســـم شـــكل 24) عندمـــا تتمـــدد الروابـــط (ζ موجب) تزداد قيمة α، عندما تنكمـــش الروابـــط (ζ ســـالب) تقـــل قيمـــة α ، و بالنسبة للشكل (25) سنأخذ في الاعتبار فقط الإزاحـــات الصغـــيرة، فنجـــد أنـــه بالقرب من موضع الاتـــزان (ζ=0) يـــكـــون للمنحنـــى ميـــل واضـــح يســـاوى $\delta \alpha / \delta \zeta \neq 0$ عند ζ=0. أي أنه في حالة الإزاحـــات الصغـــيرة تســـبب الحركـــة تغيرا في قيمة α، لذلك فإن هذه الذبذبة v_1 تكـــون مـــن نـــوع رامـــان نشـــطة حسب قانون الانتقاء الذي ينص على "لكي تكـــون الذبذبـــة مـــن نـــوع رامـــان نشطة يجب أن يحدث تغير في الاســـتقطابية أثنـــاء التذبـــذب".

إذا أخذنا في الاعتبار ذبذبة الانحناء υ_2 الشكل(24)، يمكـــن أن نعتـــبر ζ موجبة عندما تكون إزاحة ذرات الأكسجين إلى أعلى وأنـــها ســـالبة فـــي حالـــة الإزاحة إلى أسفل. ونرســـم α مقابل ζ كمـــا في شكل (25) مع $\alpha = \alpha_o$ عندمـــا $\zeta=\zeta_o$.



شكل (25): تغير الاستقطابية مع المحور ζ خلال الذبذبتين υ_1 و υ_2.

في حالة الإزاحـــات الصغـــيرة $\delta\alpha/\delta\ \zeta = 0$، مـــن ذلـــك نجـــد أنـــه فـــي حالـــة الإزاحات الصغيرة لا يحدث تغـــير فـــي الاســـتقطابية، وطبقـــا لذلـــك لا تكـــون ذبذبة الانحنـــاء υ_2 لثاني أكســـيد الكربـــون مـــن نـــوع رامـــان نشـــطة وإذا طبقنا هذه المناقشة على جزيء الماء نجـــد أنـــه فـــي حالـــة جميـــع الذبذبـــات υ_1 , υ_2 ,υ_3 $\delta\alpha/\delta\ \zeta \#0$ ولذلك فإن هـــذه الذبذبـــات تكـــون مـــن نـــوع رامـــان نشطة.

16:1 قاعدة الاستثناء المتبادل: Rule of Mutual Exclusion

لاحظنا فـــي حالـــة ثـــاني أكســـيد الكربـــون أن الذبذبـــة υ_1 المتماثلـــة بالنسبة لمركز التماثل هي من نوع رامـــان نشـــطة وليســـت مـــن نـــوع تحـــت الحمراء نشطة، بينمـــا تكـــون الذبذبتـــان غـــير المتمـــاثلتين بالنســـبة لمركـــز التماثل (υ_2 ,υ_3) من نوع تحت الحمراء نشطة وليســـت رامـــان نشـــطة: فـــي الجزيئات متعـــددة الـــذرات التـــي تمتلـــك مركـــزًا للتمـــاثل تكـــون الذبذبـــات المتماثلة بالنسبة لمركز التماثل من نـــوع رامـــان نشـــطة وليســـت مـــن نـــوع تحت الحمراء نشطة، وبالنســـبة للذبذبـــات غـــير المتماثلـــة بالنســـبة لمركـــز التماثل تكون من نـــوع تحـــت الحمـــراء نشـــطة وليســـت مـــن نـــوع رامـــان نشطة، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة الاستثناء المتبـــادل. هـــذه القـــاعدة تطبـــق على كل الجزيئات التي تمتلك مركزا للتماثل. ينبغي أن نلاحـــظ هنـــا أنـــه فـــي الجزيئات المتعددة الذرات التي تمتلك عددا من عنـــاصر التمـــاثل فضـــلا علـــى مركز التماثل، أن الذبذبات التي يجب أن تكـــون نشـــطة حســـب هـــذه القـــاعدة قد لا تكون من الضـــروري نشـــطة بســـبب وجـــود عنـــاصر تمـــاثل أخـــرى. والجدول يوضح نشاط رامان وتحـــت الحمـــراء لجـــزيء CO_2.

نمط التذبذب	رامان	تحت الحمراء
تمدد متماثل (υ_1)	نشط	غير نشط
انحناء (υ_2)	غير نشط	نشط
تمدد غير متماثل(υ_3)	غير نشط	نشط

17:1 نسبة منع الاستقطاب Depolarization Ratio

نسبة منع الاستقطاب لأشرطة رامان تعطى معلومات قيمة ومفيدة عن تماثل الذبذبة وذلك يساعد على تصنيف الأشرطة.

هناك خاصيتان ثابتتان (بصرف النظر عن اتجاهية الجزيء) لممتد الاستقطابية وهما:

أ- القيمة المتوسطة The mean value $\bar{\alpha}$

ب- تباين الخواص The Anisotropy γ

وتعطى القيمة المتوسطة من العلاقة

$$\bar{\alpha} = 1/3\,(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ})$$

وتكتب خاصية تباين الخواص كما يلي:

$$\gamma = 1/2[(\alpha_{YY} - \alpha_{XX})^2 + (\alpha_{ZZ} - \alpha_{YY})^2 + (\alpha_{XX} - \alpha_{ZZ})^2 + 6(\alpha^2_{yZ} + \alpha^2_{xz} + \alpha^2_{Xy})]$$

إحدى نتائج ممتد الاستقطابية المتماثل هي حدوث تشتت تلقائي للضوء له خواص اتجاهية وهذه الخواص يمكن التعبير عنها بدلالة متوسط ممتد التشتت Average Scattering Tensor، ويكتب متوسط ممتد التشتت كما يلي:

$$\overline{\alpha_{ii}^2} = \overline{\alpha_{XX}^2} = \overline{\alpha_{YY}^2} = \overline{\alpha_{ZZ}^2} = 1/45(\overline{\alpha^2} + 4\gamma^2)$$

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = \overline{\alpha_{XY}^2} = \overline{\alpha_{XZ}^2} = \overline{\alpha_{YZ}^2} = 1/15\gamma^2$$

ويمكن تمييز نوعين من التشـــتت الاتجـــاهي:

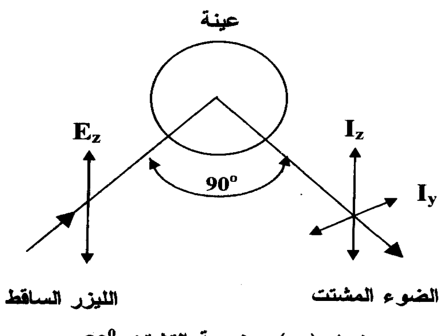
1- تشتت موحد الخواص Isotropic Scatter

وهذا تحكمه عناصر $\overline{\alpha_{ii}^2}$ ويتشـــتت مـــن ثنائيـــات الأقطـــاب المتجهـــة في نفس اتجاه متجه المجال الكهربائي لشـــعاع الإثـــارة.

2- تشتت متباين الخواص Anisotropic Scatter

وتحكمه عناصر $\overline{\alpha_{ij}^2}$ ويتشتت مـــن ثنائيـــات الأقطـــاب المتجهـــة فـــي المستوى العمودي على متجه المجال الكـــهربائي لشـــعاع الإثـــارة.

يشاهد الضوء المشتت عادة في الاتجـــاه العمـــودي علـــى الشـــعاع الســـاقط كما في الشكل(26) ويلاحظ إنه فـــي مطيافيـــة رامـــان تشـــع العينـــة بشـــعاع ليزر مركـــز فـــي المنطقـــة المرئيـــة وفـــوق البنفســـجية أو تحـــت الحمـــراء القريبة، وشدة الضوء المشـــتت تتناســـب مـــع مربـــع عـــزم ثنـــائي القطـــب. المســـتحث. وبالنســـبة للتشـــتت موحـــد الخـــواص I_Z والتشـــتت متبـــاين الخواص I_Y يمكن كتابـــة:



شكل (26): هندسة التشتت 90^0.

$$I_Z = K\, \overline{\alpha_{ii}^2}\, E_z^2$$

$$I_Y = K\, \overline{\alpha_{ij}^2}\, E_z^2$$

والنسبة بين شدتي التشتت متباين الخواص والتشتت موحد الخـــواص يطلـــق عليها نسبة منع الاستقطاب Depolarization Ratio وهى ذات قيمة مهمة جـــدا. ونحصل من هذه النسبة على:

$$\rho_p = I_y / I_z = \overline{\alpha_{ij}^2} / \overline{\alpha_{ii}^2} = \frac{1/15\gamma^2}{1/45(45\alpha^2 4\gamma^2)} = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2}$$

وتعطى نسبة منع الاستقطاب معلومـــات قيمـــة عـــن تمـــاثل الذبذبـــة. الشـــكل يبيـــن نظامـــا يســـتخدم لقيـــاس نســـبة منـــع الاســـتقطاب. يشـــعع الجـــزيء الموضوع عند نقطـــة الأصـــل مـــن الاتجـــاه Y بضـــوء مســـتقطب اســـتوائيا

ويتذبذب متجــــه المجـــال الكـــهربائي لـــه فـــي الاتجـــاه Z_Z, (E_Z) ويشـــاهد الضوء المشتت في الاتجاه X وتقاس الشـــــد تيـــن I_Y، I_Z فـــي الاتجـــاهين Y، Z بواسطة محلـــــل. وتعـــرف نســـبة منـــع الاســــتقطاب المقاســـة بـــالضوء المستقطب من المعادلـــــة

$$\rho_p = I_\perp(y) / I_{\parallel}(z)$$

إذا كانت α تساوى صفرا في المعادلة

$$\rho_p = 3\gamma^2/(45\alpha^2+4\gamma^2)$$

للذبذبات غير المتماثلة كليا فإن

$$\rho_p = 3/4$$

يقال لخطوط رامان مــــن هـــذا النـــوع إنـــها غـــير مســـتقطبة. ومـــن ناحية أخرى، α لا تساوى صفرًا في حالة الذبذبــــات المتمـــاثلة كليـــا وعندئـــذ تأخذ ρ_p المدى $3/4 > \rho_p > 0$ ويقـــال لخطـــوط رامـــان إنـــها مســـتقطبة. وبذلـــك يمكن التمييز بين الذبذبات المتماثلة كليا والذبذبات غــــير المتماثلـــة كليـــا مـــن نسبة منع الاســــتقطاب.

18:1 شدات رامان Raman Intensities

يمكن استخدام نظريـــــة الاســـتقطابية لبلاكـــزك Placzek Polarizability Theory لحساب شدة رامان. يعبر عن الشدة الكلية لشريط ستوكس رامـــان ذي تردد الإزاحة υ والمشتت على زاوية مجســـــمة 4π بواسـطة جـزيء موجـه عشوائيا والمثار بالأشعة الكهرومغناطيسية مـــن المســـتوى الابتدائـــي m إلـــى المستوى النهائي n بالعلاقة التالية:

$$I_{mn} = \text{Constant} \times I_o\, ((\nu_o-\nu)^4\, \Sigma_{ij}(\alpha_{ij})_{mn})^2 \qquad (1.61)$$

حيث I_o هي الشدة الساقطة و α_{ij} تمثل مكونات ممتد الاستقطابية Polarizability Tensor المصاحب للانتقال m - n، ويمكن تمديد مكونات α_{ij} كدالـــة للإحداثـــي التذبذبي (Q_{mn}) في مسلسلة تايلور Tylor Series كما يلي:

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \alpha_o \int \gamma_m \gamma_n \, dt + \delta\alpha/\delta Q_{mn} \int \gamma^* Q_{mn} \gamma_n \, dt \qquad (1.62)$$

والحد الأول يمثل تشتت رايلي والثاني يمثل تشتت رامان. إذا أضفنا الحد الثـــاني إلى المعادلة (1.61) نحصل على الصيغة التالية للشدة الناتجة عن عـــدد N مـــن الجزيئات:

$$I_{mn} = \text{Constant} \times hI_oN(v_o-v)^4/\mu v(1-e^{-hv/KT}) \, \Sigma_{ij}(\delta\alpha_{ij}/\delta Q)^2 \qquad (1.63)$$

إذا أجرينا التجميع Σ على ij وباستخدام المعادلتين

$$\overline{\alpha_{ii}^2} = 1/45[45\overline{\alpha^2} + 4\gamma^2]$$

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = 1/15\gamma^2$$

مع إحلال الثابت K محل جميع الثوابت نحصل على

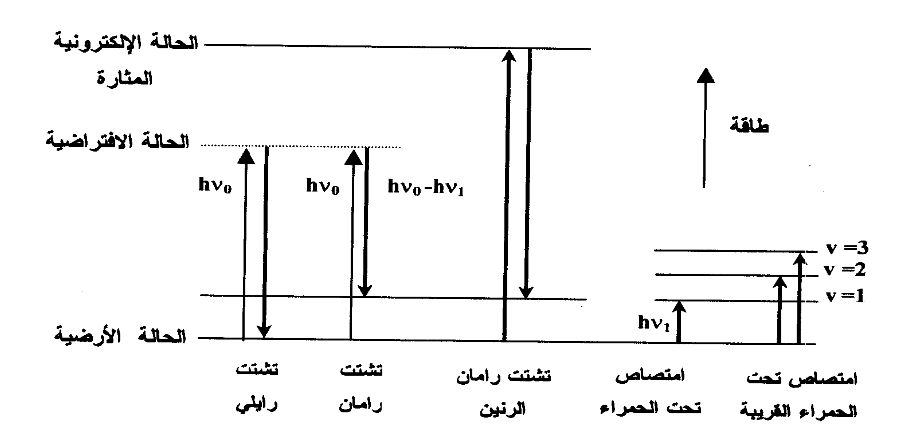
$$I_{mn} = KI_oN(v_o-v)^4/(\mu v(1- e^{-hv/KT}) \times (45\alpha^2+7\gamma^2)) \qquad (1.64)$$

حيث μ هي الكتلة المختزلة للمتذبذب.

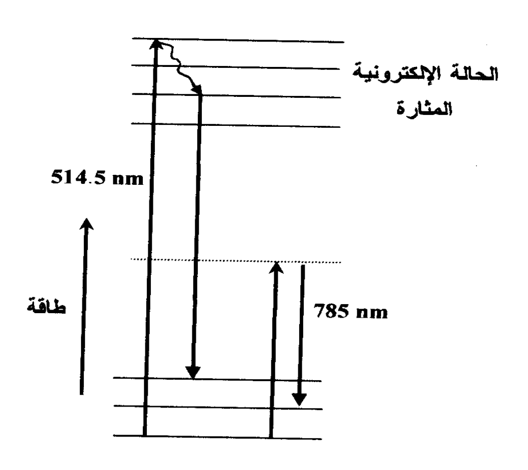
19:1 تشتت رامان الرنين Resonance Raman Scattering

يحدث تشتت رامان الرنين عندما تكون طاقة الفوتونات الســـاقطة علـــى العينة (طاقة خط الإثارة) مطابقة لطاقة انتقال إلكتروني لمجموعـــــة كرومو فـــور معينة Chromophoric Group في الجـــزيء (شـــكل27). الحالـــة الإلكترونيـــة

الحقيقية المثارة الناتجة، عمرها طويل Long-Lived مقارنة بالحالة الافتراضية Short-Lived Virtual State ينتج عن ذلك تداخل بين أشكال الموجة التذبذبية للحالتين الأرضية والمثارة، وتتكون منطقة متصلة من الطيف التذبذبي Continuum ويؤدى ذلك إلى تقوية شدة أ شرطة رامان للأنماط التذبذبية المصاحبة للحالة الإلكترونية المثارة للكروموفور. ويستخدم التعبير قبل الرنين Pre-Resonance عندما تقترب طاقة خط الإثارة من طاقة الحالة الإلكترونية المثارة، يحدث تفلور الرنين عندما يثار الجزيء لمستوى منفصل من الحالة الإلكترونية المثارة. ويظهر طيف التفلور عندما ينحل الجزيء في الحالة المثارة إلى مستوى تذبذبي أوطأ بالانتقال غير المشع وبعدئذ ينبعث الإشعاع شكل (28).



شكل(27): انتقالات تشتت رايلي وتشتت رامان وتشتت رامان الرنين.



شكل (28): انتقالات التفلور.

وقد ذكرنا من قبل أن شدة رامان تعطى من المعادلة

$$I_{mn} = \text{Constant } I_o (\upsilon_o - \upsilon)^4 \ \Sigma_{ij} \ [(\alpha_{ij})_{mn}]^2$$

حيث I_o الشدة الساقطة، α_{ij} يمثل مركبات ممتد الاستقطابية المرتبطة بالانتقال $n \longrightarrow m$. ويمكن التعبير عن ممتد الاستقطابية (كمية الاستقطابية المتجهة) بالمعادلة التالية والتي تحتوى على الحالات الإلكترونية للجزيء:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = 1/h \ \Sigma_e \ [(M_{me}M_{en} / \upsilon_{em} - \upsilon_o + i\Gamma e) + (M_{me}M_{en} / \upsilon_{en} + \upsilon_o + i\Gamma e)] \quad (1.65)$$

حيث υ_{en}، υ_{em} الترددات المقابلة لفروق الطاقة بين الانتقالات الإلكترونية و h ثابت بلانك، و M_{me} ... إلخ هي عزوم الانتقال الكهربائي Electric Transition

Moments و Γ_e عرض نطاق الحالة eth و $i\Gamma_e$ يطلق عليه ثابت الخمـــود. فـــي تشتت رامان الاعتيادي نختار υ_o بحيـــث إن $\upsilon_{em} \gg \upsilon_o$ أي أن طاقـــة الحزمـــة الساقطة تكون أصغر بكثير من طاقة الانتقال الإلكتروني. وتحت هـــذه الشـــروط شدة رامان تتناسب مع $(\upsilon_o - \upsilon_{mn})^4$. وكلما تقترب υ_o من υ_{em} فإن مقام الحـــد الأول من المعادلة السابقة يصبح صغيرا جدا. وهذا الحد (حد الرنيـــن) يصبـــح كبيرا لدرجة أن تزداد قيمة شدة شريط رامان عند $(\upsilon_o - \upsilon_{mn})$ زيادة كبيرة جـــدا. وتعرف هذه الظاهرة بتشتت رنين رامان (RR) شكل (27).

هناك دراسة عن العلاقة بين مقدار التقوية وطبيعة الأنمـــاط التذبذبيـــة. ويطلق على العلاقة بين شدة رامان وطول موجة ليزر الإثارة بر وفيـــل الإثـــارة Excitation Profile. وهذه البروفيلات تعطى معلومات قيمة ومهمة عن الحـــالات الإلكترونية المثارة، وأيضا، عن تماثل الذبذبات الجزيئية، وتظهر أقصى شـــدة لخطوط رامان عند حالات الرنين.

20:1 أطياف رامان التذبذبية Vibrational Raman Spectroscopy

يمكن التعبير عن طاقة (بمقلوب السنتيمتر) كل نمط تذبذبي فـــي طيـــف رامان بالمعادلة التالية:

$$\varepsilon = \overline{\upsilon_e}\ [v+1/2] - \overline{\upsilon_e}\ X_e\ [v+1/2]^2 cm^{-1}$$

حيـــث $\overline{\upsilon_e}$ هـــي تـــردد الذبذبـــة معـــبرا عنـــه بـــالعدد الموجـــي، X_e ثـــابت اللاتوافق، وهذه القيمة هي نفسها التـــي أشـــرنا إليـــها فـــي أطيـــاف الأشـــعة تحت الحمراء. ويعتبر هذا التعبير عاما بصـــرف النظـــر عـــن شـــكل الجـــزيء أو طبيعة الذبذبة. كما أن قانون الانتقـــاء عـــام

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

وهو نفس قانون الانتقاء في حالة طيف الأشعة تحت الحمراء، حيث إن احتمال

$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4$

يتناقص بسرعة كبيرة.

وبتطبيق قاعدة الانتقاء على معادلة الطاقة السابقة، نحصل على:

1- في حالة الانتقال الأساسي

$v=0 \rightarrow v=1$

$\Delta\varepsilon_f = \bar{\upsilon}_e \ [1 - 2X_e] \ cm^{-1}$

الرمز f يعنى أساسى Fundamental.

2- الانتقال المضاعف الأول First overtone

$v=1 \rightarrow v=2$

$\Delta\varepsilon_o = 2\ \bar{\upsilon}_e \ [1 - 3X_e] \ cm^{-1}$

o تعنى المضاعف Overtone.

3- انتقال الشريط الساخن Hot band

$v=1 \rightarrow v=2$

$\Delta\varepsilon_h = \bar{\upsilon}_e \ [1 - 4X_e]$

h تعنى الساخن hot.

وبما أن تشتت رامان ضعيف بطبيعته، فيمكن إهمال أشرطة المضاعف الأول وكذلك الشريط الساخن، ويركز فقط على التذبذب الأساسي. ويعبر عن العدد الموجي

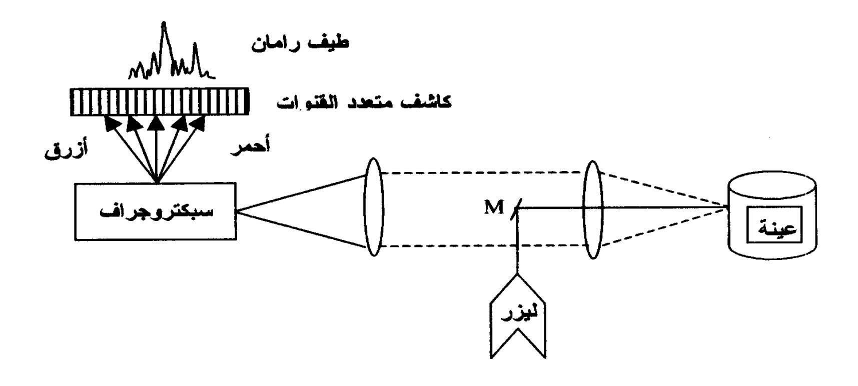
$$\overline{\upsilon_f} = \overline{v_o} \pm \Delta\varepsilon_f$$

$\overline{v_o}$ تردد خط الإثارة والإشارة السالبة تشير إلى خطوط ستوكس والإشارة الموجبة إلى خطوط ستوكس المضاد. وكما ذكرنا سابقا فإن خطوط ستوكس المضاد تكون ضعيفة الشدة عند درجة الحرارة الاعتيادية.

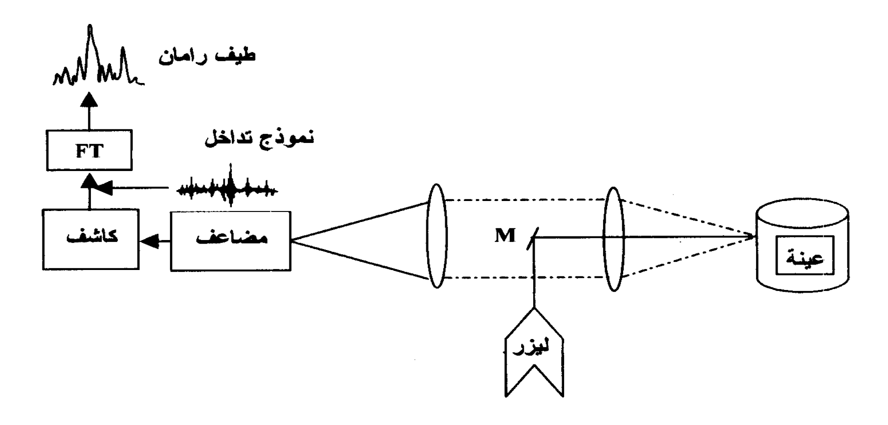
مطياف رامان
Raman Spectrometer

1:2 مقدمة Introduction

يوجد في الوقت الحاضر تصميمان مختلفان لمطياف رامان، أحد التصميمين يستخدم نظام التفريق Dispersing System، ويطلق على المطياف، المطياف المفرق Dispersive Raman Spectrometer والآخر يستخدم مقياس التداخل Interferometer ويطلق عليه المطياف غير المفرق Nondispersive Raman Spectrometer أو مطياف تحويل فورير FT-Raman Spectrometer. والعمل الأساسي لكل منهما هو رسم شدة رامان (الفوتونات /ثانية) مقابل إزاحة رامان (بمقلوب السنتيمتر) Raman Shift والمصدر الضوئي أو مصدر الإثارة في كل منهما هو الليزر، لكن الطول الموجي لليزر المستخدم في كل منهما يختلف. وحتى عام 1986م كان المطياف المفرق هو المعروف والمستخدم في قياسات رامان و منذ ذلك الوقت وبعد أن أصبح الطول الموجي لليزر أطول من حوالي 1.0 μm أو حوالي 1000 nm، بدأ استخدام مطياف رامان بتحويل فورير كبديل لمطياف رامان المفرق. والجدير بالذكر أن كلا من المطيافين مصمم على أساس استخدام الميكروسكوب(المجهر) والألياف البصرية كما أن أنماط العينات و الملحقات الخاصة بها تصلح للقياسات في كل من النوعين من المطياف.



شكل (30): رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان المفرق.



شكل (31): رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان بتحويل فورير.

يتكون مطياف رامان المفرق من الوحدات الأساسية التالية شكل (32):

1- مصدر الضوء (ليزر) Source(Laser)

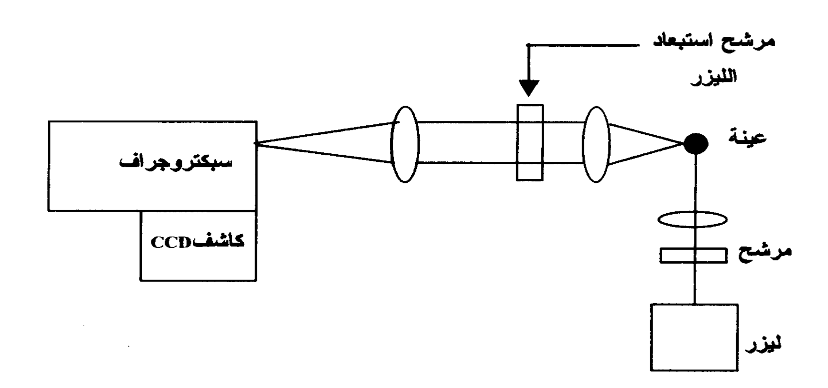
2- محلل يفصل إشـــارات رامـــان إلـــى مكوناتـــها مـــن الأطـــوال الموجيـــة Monochromator

3- وحدة تجميع بصرية لتجميع فوتونات رامان المشتتة Collection Optics

4- كاشف Detector

لكشف الفوتونات عند الأطوال الموجية المختلفة أينما كانت الإشارات الناتجة عن العينة وإعطاء خارجا يكون مقياسا للشدة النسبية للإشارات عنـــد هـــذه الأطوال الموجية المختلفة.

5- وحدة حاسب للحصول على الاستخدام الأمثل للفوتونات المجمعة و لتخزيـــن وإظهار الأطياف.



شكل (32): رسم تخطيطي لمطياف رامان المفرق.

1- مصدر الضوء (ليزر) Source of Light

لاشك أن الليزر في أشكاله المختلفـــة هــو المصـــدر الوحيـــد للإثـــارة الشائعة في مطياف رامان. وتنقســـم أشـــعة الليـــزر إلـــى نوعيـــن مـــن حيـــث طبيعتــهما:

1- الموجة المستمرة(CW) Continuous Wave

2- الليزر النبضي Pulsed Laser

وأشعة الليزر قد تكون في منطقة الطيف المرئي أو الأشعة تحت الحمـــراء فـــي مناطقها القريبة، و الوسطى و البعيدة، ومنطقة الأشعة فوق البنفسجية.

ليزر الموجة المستمرة يعطى مصدرا مستمرا من الفوتونات، لـــذا فـــهو الليزر الذي يستخدم في الوقت الحاضر على نطـــاق أوسع في أطيـــاف رامـــان. جدول (3) يبين أنواع ليزر الموجة المستمرة (CW) المســـتخدمة فـــي مطيـــاف رامان.

جدول(3): أنواع ليزرات الموجة المستمرة (CW) المستخدمة في مطياف رامان.

النوع	الطول الموجي (nm)	القدرة
1-هيليوم-نيون He-Ne	632.8	5-100mW
2- الأرجون Ar^+		
أرجون مبرد بالهواء	488.0, 514.5	5-50 mW
أرجون مبرد بالماء	351.0	0.1-10 W
أرجون مضاعف التردد	244,257,229	15-200mW
3-الكريبتون Kr^+	413.1 647.1 752.5	0.1-4W

0.1-10 W 0.05-5 W	1064 532.0	4-نيودينيوم ياج Nd :YAG نيودينيوم ياج Nd :YAG مضاعف التردد
0.01-1W	670-865	5-الدايود Diode

ليزرات الموجـــة المســـتمرة Continuous Wave (CW)

ليزرات هيليوم نيون Lasers He-Ne

في البداية كان ليزر هيليوم - نيـــون هـــو أكـــثر الليـــزرات رواجـــا وأوسعها انتشارا وكان يستخدم على نطاق واسع فـــي مطيافيـــة رامـــان، وقـــد ساهم إلي حد كبير في تطويـــر مطيافيـــة رامـــان كـــأداة للتحـــاليل. ولـــيزرات He-Ne مطلوبة حتى الآن لتطبيقـــات رامـــان التـــي تتطلـــب قـــدرة منخفضـــة تقابل الطول الموجي لخارج هـــذا الليـــزر 632.8 nm. ومـــن أهـــم مميزاتـــه: العمر الطويل، دقة الـــتردد، رخـــص الســـعر، المتانـــة وصغـــر الحجـــم، ذلـــك عندما تكون القـــدرة المنخفضـــة هـــي المطلوبـــة. وعمومـــا إمكانيـــة حـــدوث تفلور تقل مع زيادة الطول الموجي للـــيزر. وهـــذا اللـــيزر اختيـــار جيـــد فـــي التطبيقات التي تحتاج إلـــى قـــدرة منخفضـــة والتـــي لا يكـــون فيـــها احتمـــال لحدوث تفلـــور، مثـــل التحـــاليل الروتينيـــة للتعـــرف علـــى المركبـــات النقيـــة والسوائل المركزة. ويبرد اللـــيزر بالـــهواء، ويعمـــل بقـــدرة كهربائيـــة110V، ومدى القـــــدرة الضوئيـــة للخـــرج مـــن 0.5 mw إلـــى 100 nm عنـــد الخـــط 632.8 . وقدرة الخرج أعلى من 50 mw تعتبر ضخمـــة جـــدا وليســـت عمليـــة في الاستخدامات الروتينية. وعرض خط الخرج ضيـــق بقـــدر مناســـب لمعظـــم تطبيقات رامان. وينتـــج عـــن لـــيزر He-Ne خطـــوط انبعـــاث ذرى متنوعـــة يجب ترشيحها قبل وصولها إلـــي العينـــة.

ليزرات الغازات الأيونية Ion Gas Lasers

ليزرات الأيون بالتبريد المائي Water Cooled Ion Lasers

بالرغم من مميزات ليزرات He-Ne المذكورة فـــي البنـــد الســـابق قـــد حل محلها ليزرات أيونات الأرجون والكريبتـــون الأكـــثر فاعليـــة. حتـــى بدايـــة التسعينات كانت ليزرات أيون الأرجون والكـــر يبتـــون هـــي الأكـــثر اســـتخداما في مطيافية رامان واســـتمر اســـتخدامها علـــى نطـــاق واســـع حتـــى ظـــهرت بدائل أقل في السعر وأقل فـــي لـــوازم التشـــغيل مثـــل Nd.YAG المضـــاعف وليزر الدايود ويطلق علـــى لـــيزرات الأرجـــون Ar^+ والكريبتـــون Kr^+، علـــى وجه العموم، ليزرات الأيون لأن الصنـــف المســـئول عـــن اللـــيزر هـــو Ar^+ أو Kr^+ أحادى التـــأين singly ionized Ar^+ or Kr^+ .

إن شيوع استخدام ليزرات الأيون في مطيافية رامان وفي الاســـتخدامات الأخرى سببه قدرة الخرج العالية وتنوع ترددات الخرج وعمرها الطويل نســـبيا. الطول الموجي الخارج يكون مستقرا جدا ويعرف بدقته.

هذه الليزرات تعطى سلسلة من الخطوط كل منها يمكن استخدامه مســـتقلا، وتلك الخطوط مدونة بالجدول رقم (4)، بعض هذه الخطـــوط وخصوصـــا فـــي منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة من الطـــيف هي فقط التي لها شدة مفيـــدة من وجهة القدرة الأعلى. عموما ليزرات الأرجـــــون لـــها قيمـــة عظيمـــة فـــي الدراسات التي تتطلب الإثارة الزرقاء أو الخضراء بينما ليزرات الكريبتـــون لـــها قيمة أعظم في الدراسات التي ينبغي فيها استخدام المنطقة الحمراء و الصفـــراء من الطيف. في حالة عدم الحاجة إلى طول موجي معين فإن لـــيزرات الأرجـــون تكون هي الأكثر فائدة، وإذا كان التمويل محـــدودا يكـــون عـــادة هـــو الاختيـــار الأفضل، ذلك لأن له قدرة أعلى من قدرة ليزر الكريبتون، ويعطى نطاقا عريضـــا من الخطوط دون الحاجة لتغيير بصريات الليزر. وهـــذه العوامـــل تجعـــل لـــيزر

الأرجون أسهل النوعين لمن ليس لديه خبرة في الاستخدام، وبشكل عام فعمـــره الافتراضي أطول من عمر ليزر الكريبتون.

وهناك عوامل أخرى تؤخذ في الاعتبار فمثـــلا: إذا كـانت المـادة المـراد تحليلها تظهر فلورة واضحة وهذه الفلورة تكـــون فـــي الغـــالب شـــديدة إلـــى حد أنـــها يمكـــن أن تطمـــس إشـــارات رامـــان Raman Signals فـــي هـــذه الحالة، يمكن تقليل هـــذه الفلـــورة للحصـــول علـــى الطيـــف بصـــورة كبـيرة باستخدام الإثارة الحمراء ولـــهذا الســـبب تكـــون خطـــوط 752.5 nm، n m 799.3 من ليزر الكريبتون مفيـــدة. وبـــالمثل تكـــون هـــذه الأطـــوال الموجيـــة الأخيرة مفيدة أيضا إذا كانت العينة تحـــت الفحـــص قابلـــة للتحلـــل الفوتونـــي أو التلف الحـــــراري نتيجـــة لامتصـــاص الأطـــوال الموجيـــة لخطـــوط الليـــزر المستخدمة للحصول على طيف رامان، وهذا يكـــون أقـــل احتمـــالا فـــي حالـــة الطاقة المنخفضة للإثارة الحمـــراء. وفـــي حالـــة وجـــود أكـــثر مـــن مطيـــاف لتحليل رامان فإن 25 m w هيليـــــوم - نيـــون لـــيزر يكـــون ذا قيمـــة أيضـــا بسبب سهولة اســـــتخدامه وحملـــه. والمـــدى الواســـع مـــن خطـــوط لـــيزرات الأرجون والكر يبتـــون معـــا لـــه أهميـــة خاصـــة إذا كـــان العمـــل المطلـــوب يتضمن دراسة رامان الرنين حيث يكون مــــن المفيـــد وجـــود مـــدى واســـع من الأطوال الموجية بقـــدر الإمكـــان. وبشـــكل عـــام قـــدرة الليـــزر يجـــب أن تكون عالية بقدر الإمكان لعـــدة أســـباب:

1 – تقل قدرة الليزر بالتقادم وبعد ثلاث أو أربع سنوات من الاستخدام يتوقـــع أن تنخفض قدرته إلي نصف قدرة الخرج الابتدائي.

2– إذا كان من الممكن الحصـــول على ليزر ذي قـــــدرة عاليـــة عندئـــذ يمكـــن بالتخطيط السليم لوضع الليزر و المطياف أمـــام مجـــزئ الحزمـــة الضوئيـــة استخدام الليزر واستخدام مطيافين في نفس الوقت.

3– الليزر CW عالي القدرة يمكن استخدامه بالاشتراك In conjunction مـــع ليزر الصبغات للحصول على درجة عالية من الطول الموجي المتوالف و هـــذا

مطلب خاص لكي يتم العمل. يجب على أي حال أن نتذكر أن نبدل لـــيزر CW فقط بعد زمن قصير(بالضبط حوالي خمس سنوات).

مع تقدم نظام الكواشف متعددة القنوات أصبح ليزر الأرجون (CW) المبرد بالهواء ذا أهمية كبيرة. ويمكن حاليا الحصول عليه بقدرة حتـــى 100 mw (كـــل الخطوط).

ونـــوع آخـــر يختلـــف عـــن لـــيزرات CW هو لـــيزر Nd.YAG الـــذي لا يستخدم في مطـــياف رامـــان المفـــرق العـــادي، لأنـــه يعطـــى خرجـــا عنـــد 1064 nm، خارج حدود مـــدى تشـــغيل نظـــام المحلـــل- الكاشـــف- العـــادي. وقد بدأ الآن إيجـــاد تطبيقـــات "علـــى أي حـــال" فـــي مجـــال أطيـــاف رامـــان بتحويل فورير، ولـــيزر YAG (CW)، يـــبرد بالـــهواء و الحفـــاظ عليـــه غـــير مكلف والقدرة الكهربائية لتشـــغيل لـــيزرات الأرجـــون و الكريبتـــون 208V أو 480V (Three Phase) وتـــبرد بالمـــاء.

ليزرات الأرجون والكريبتون المبردة بالهواء Air-Cooled Ion Laser

نظام الأرجون المبرد هوائيا يتجنب الحاجة إلى التبريد بالمـــاء لكـــن مـــع تخفيض كبير في القدرة. معظم ليزرات الأرجون المبردة هوائيا تعمل عند قـــدرة 110 فولط أو 208 فولط أحادى الطور وقدرة الخرج الكلية تكون أقل أو تســـاوى 100mw القدرة المتاحة فـــى الخطـــوط 488 أو 514.5 nm. لـــيزرات الأرجـــون المبردة هوائيا تكون عادة أقل تكلفة من لـــيزرات Nd.YAG المضاعفـــة ولكـــن قدرتها المنخفضة تجعل دورها هامشي في كثير من تطبيقات مطيافية رامان.

يمكن الحصول على خـــرج لـــيزري Laser OutPut فـــي المنطقـــة فـــوق البنفسجية من ليزرات Ar^+ أو Kr^+ مـــع بعـــض التعديـــلات البســـيطة نســـبيا، والجدول(5) يوضح سلسلة من خطوط الخرج فوق البنفسجي.

جدول(4): الأطوال الموجية وقدرة ليزرات الأيون في المنطقة المرئية.

الأرجون Ar^+		الكريبتون Kr^+	
الطول الموجي nm	القدرة W	الطول الموجي nm	القدرة W
514.5 أخضر	0.48	799.3 تحت الحمراء	0.03
501.7 أخضر	2.40	752.5 تحت الحمراء	0.10
496.5 أزرق-أخضر	0.72	676.4 أحمر	1.15
488.0 أزرق	1.80	647.1 أحمر	0.80
476.5 أزرق	0.72	568.2 أصفر	0.15
472.7 أزرق	0.24	530.9 أخضر-أصفر	0.20
465.8 أزرق	0.18	520.8 أخضر-أصفر	0.07
457.9 أزرق- بنفسجي	0.42	482.5 أزرق	0.03
454.5 أزرق- بنفسجي	0.14	476.5 أزرق	0.05
		468.0 أزرق	0.05
		415.4 بنفسجي	0.275
		413.1 بنفسجي	0.30
		406.7 بنفسجي	0.20

جدول (5): الأطوال الموجية وقدرة ليزرات الأيون في المنطقة فوق البنفسجية.

الأرجون Ar^+		الكريبتون Kr^+	
الطول الموجي nm	القدرة W	الطول الموجي nm	القدرة W
351.6-385.8	3.0	337.5-356.4	2.0
333.6-363.8	5.0		
245.4-305.5	0.60		

يستخدم ليزر النبضات في مطيافية رامان في مجال الدراسات غير الخطية وذلك بسبب قدرته العالية. ويستخدم أيضا في مطيافية رامان العادية Conventional Raman Spectroscopy. والنظامان الشائع استخدامهما مبنيان على ليزر Pulse YAG أو إكسيمر ليزر Excimer Laser . وكلمة YAG تتكون من الحروف الأولى من Ytirium Aluminium Garnet ($Y_3AL_5O_{12}$). وتوجد أنواع عديدة من ليزرات Nd.YAG تشمل ليزرات الموجة المستمرة (CW) وليزرات النبضة. وقدرة الخرج الأساسي لليزرات الموجة المستمرة تكون في حدود 10 واط أما قدرة ليزر النبضة تزيد عن 10^9 واط. نظام الياج يعتمد على الخرج الأساسي عند 1064 nm و خرج التردد المضاعف عند الطول الموجي 532 nm . وكلمة إكسيمر مشتقة من الكلمتين (Excited Dimer). يستخدم الإكسيمر سلسلة من الأساسيات تعتمد على نوع الغاز المستخدم في منطقة الطيف فوق البنفسجي. ويستخدم كل من الليزرين بالاشتراك مع ليزرات الصبغة وسلسلة من بلورات مضاعفة التردد. وليزرات النبضة مطلوبة في حالة مطيافية رامان الرنين ومطيافية تقوية رامان بالسطح (SERS) لدراسة مدى واسع من المركبات أكثر من تلك التي يمكن دراستها باستخدام ليزرات الموجة المستمرة، علاوة على أن استخدام ليزرات النبضة يساعد على إخماد التفلور.

أنظمة ليزرات النبضة تعطى طاقة خرج عالية جدًا، غالبًا في حدود الميجاواط، ولكن أهم عيوبه الأساسية هي انخفاض معدل النبض وقصر زمن النبضة. ومعدل التكرار لأنظمة الياج هي 10 إلى 40 هيرتز وبالنسبة لنظام الإكسيمر حوالي 50 إلى 300 هيرتز، وفي كل حالة، فترة النبضة تكون تقريبًا 10ns. هذا يعني أن الكاشف يتعرض لومضات

رامان لفترة أقصاها 3μS في كل ثانية، ولكن في باقي الزمن يظل يبنى إشارات التشويش Noise Signal. ولتفادى هذا الوضع ينبغي اتخاذ اللازم لكي لا يعمل الكاشف إلا خلال فترة نبضة الليزر. وليزرات النبضة(الياج والإكسيمر) مكلفة جدا وأخطر بكثير من ليزرات الموجة المستمرة وتحتاج إلي مهارة عالية في التشغيل وعلى وجه الخصوص في حالة خرج الأشعة فوق البنفسجية لخطرها الواضح الناجم عن قدرة الخرج العالية للفوتونات ذات الطاقة العالية حيث لا تستطيع العين رؤية الأشعة. ويمكن تصنيع ليزرات الياج أو الإكسيمر النبضية تستطيع إعطاء نبضات خرج في زمن أقل من بيكوثانية (1PS) ولكن مرة أخرى، هذه الليزرات تحتاج إلى خبرة عالية لكي تستمر في العمل. وأهم الحالات التي تستخدم فيها النبضات القصيرة هي الحالة المطلوب فيها التخلص من التفلور. يمكن الحصول على الأشعة تحت الحمراء البعيدة من ليزرات الأرجون والكريبتون والأشعة تحت الحمراء القريبة من ليزرات الياج ذات الموجة المستمرة، والأشعة فوق البنفسجية من ليزرات الياج النبضية أو ليزرات الإكسيمر. يستعمل الليزر النبضي، في الوقت الحالي، في أطياف رامان في مجال دراسات رامان الرنين Resonance Raman وخصوصا للمركبات العطرية، حيث تكون ذات فائدة عظيمة في دراسة الهيدروكربونات والفينولات والأنظمة البيولوجية وكذلك في دراسة أسطح المعادن التي يمكن استخدامها في دراسة تقوية رامان بالسطح (SER).

ليزرات أبخرة المعادن Metal Vapor Lasers

ذكرنا في البند السابق أن أحد عيوب أنظمة ليزرات النبضة الأساسية هو معدل التكرار المنخفض أي أن الكاشف يتعرض لإشارات رامان لمدة جزء صغير جدا من الزمن الكلى المأخوذ في تكوين الطيف، لذا يستخدم ليزر الموجة

المستمرة في معظم دراسات رامان. وإذا كان هناك حاجة إلـــي القــدرة العاليـــة تستخدم ليزرات أبخرة المعادن المبنية على النحاس أو الذهب و التي تعطى خرجا نبضيا بمعدل تكرار عديد من الكيلوهرتز(kHz)، وتعتبر شبيهة بليزرات الموجـــة المستمرة.

ليزرات الصبغة Dye Lasers

توجد ثلاثة أنواع من لـــيزرات الصبغـــة: النـــوع الـــذي يضـــخ بلـــيزرات الموجة المستمرة، والنوع الذي يضخ بليزرات النبضـــة، والنـــوع الثـــالث هـــو الذي يضخ بالمصباح الوميضى. وقدرة الخـــرج التـــي يمكـــن الحصـــول عليـــها في منطقة الطيف المرئي من ليزرات الصبغـــة التـــي تضـــخ بلـــيزر الأرجـــون ذي الموجة المستمرة تكون كافية فـــي دراســـات رامـــان ولكـــن غـــير كافيـــة لمضاعفة التردد. وليزرات الصبغة التي تضخ بالنظـــام النبضـــي تعطـــى قـــدرة تكون مناسبة لهذه الأغراض والقـــدرة العاليـــة للنظـــام النبضـــي ينتـــج قـــدرة لليزرات الصبغة تكون مناسبة لهذه الأغـــراض وهـــذا يرجـــع لمداهـــم الكبـــير من الأطوال الموجية. ولـــيزرات الصبغـــة تكـــون عمومـــا ذات قيمـــة فقـــط إذا كان العمل المطلوب هو رامـــان الرنيـــن.

وتعتبر الليزرات مصادر إثارة نموذجية في مطيافية رامان بسبب ممـــيزات أشعة الليزر التالية:

1 – الخطوط المنفردة من ليزرات الموجة المســـتمرة CW الضخمـــة يمكـــن أن تعطى قدرة من 1-2 W وليزرات النبضة تعطى قدرات عالية في المـــدى 10-100 MW.

2 – حزم الليزر وحيدة الطول الموجي Monochromatic (عرض شريط لـــيزر Ar^+ يساوى تقريبا $0.1 cm^{-1}$، وخطوط الليزر غير الأصلية تكون أضعـــف بكثـــير.

وهذه الخطوط يمكن استبعادها بسهولة باستخدام مرشحات أو محلل أمامي Premonochromator.

3 – أقطار حزم الليزر صغيرة في حدود (1-2mm) ويمكن تقليلها إلي أقل من حوالي 0.1mm بواسطة منظومة بسيطة من العدسات.

4 – حزم الليزر تستقطب استقطابًا خطيًا كليًا لذا فهي مثالية في قياسات نسبة منع الاستقطاب.

5– يمكن إنتاج الليزر في مدى واسع من الأطوال الموجية باستخدام ليزرات الدايود و أجهزة أخرى.

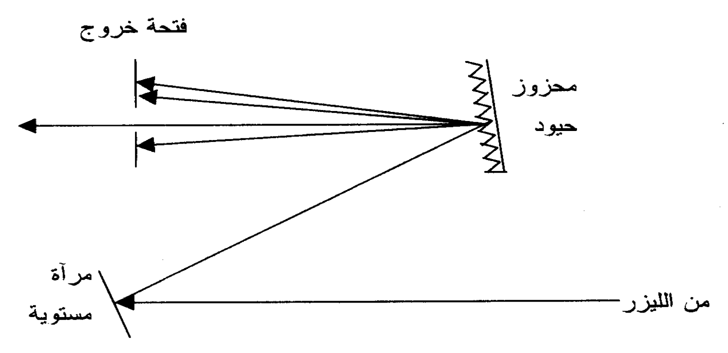
من الخصائص السابقة يمكن تركيز كل فيض الأشعة على عينة صغيرة وهذا يساعد على إجراء دراسات جيدة على البلورات حوالي ($1mm^3$ والسوائل 1μL). في حالة ميكروسكوبية رامان تكون أقطار العينات في حدود 2μm.

مرشحات الأطوال الموجية لليزر Laser Wave Length Filters

أحد المعالم غير المرغوب فيها في ليزرات الموجة المستمرة CW تتمثل في أن أي خط مفرد من خطوط الليزر يصاحبه سلسلة من مخارج أخرى Other Outputs، خطوط البلازما Plasma lines. وشدة خطوط البلازما تكون أقل بكثير من شدة خطوط الليزر ولكن تكون في حدود أو أشد قليلا من أشرطة رامان. وهذه الخطوط تسبب مشاكل، فمثلا يمكن أن تحدث لبسا أو يمكن في بعض الحالات أن تطمس إشارة رامان، إذا لم يستخدم نظام ترشيح مناسب لا بعادها قبل الوصول إلي العينة. كما أن خطوط البلازما تظهر كأشرطة حادة في طيف رامان. ومن الطبيعي استبعاد هذه الخطوط قبل وصول الليزر إلي العينة المراد تحليلها. وذلك يتم بالتحليل الفراغي Spatially resolving لحزمة الليزر. وتستخدم

مرشحات التداخــــل Interference Filters لا بعـــاد الخطــوط غــير المرغــوب فيها. ولكن هذه المرشحات تكون – إلى حد ما – غـــير ملائمـــة لأن كــل خـــط إثارة يحتاج لمرشح لذاته وعادة لا يكـــون الترشـــيح كــــاملا. ويفضـــل المحلـــل الأمامي (سواء كان منشــــورا أو محـــزوز حيـــود) علـــى مرشـــحات التداخـــل لأنه يطبق على مدى واسع من الترددات، ويمكـــن فصـــل الخطـــوط المرغـــوب فيها عن باقي الخطوط بكفاءة عالية والمحلل الأمــــامي يفـــرق الضــــوء القـــادم إليه (أي الطول الموجـــي المطلـــوب + خطـــوط البلازمـــا) باســـتخدام سلســـلة من المناشير أو محزوزي الحيـــود، و يمـــر بعدئـــذ الضـــوء المتفـــرق خـــلال فتحـــة Aperture ذات عـــرض كـــاف لتمريـــر الضـــوء ذي الطـــول الموجـــي المطلوب ولكن في نفس الوقت ضيقة جدا إلي حـــد لا يســـمح بمـــرور خطـــوط البلازما و التي تنفصل فراغيا عن الطول الموجي المرغـــوب فيـــه. ومـــن ثـــم يمكن تركيز خط الليزر بواسطة عدسة علـــى العينـــة

و جدول (6) يبين خطـــوط البلازمـــا لبعـــض لـــيزرات الغـــازات والشـــكل (33) يمثل محلل أمامي لترشيح خطوط البلازما مـــن حزمـــة ضـــوء خـــرج اللـــيزر. ويمكن بسهولة تحديد خطوط البلازمـــا حيـــث إنـــها حـــادة مقارنـــة بأشـــرطة رامان وتختفي أو تزاح عند تغيير خـــط الإثـــارة.



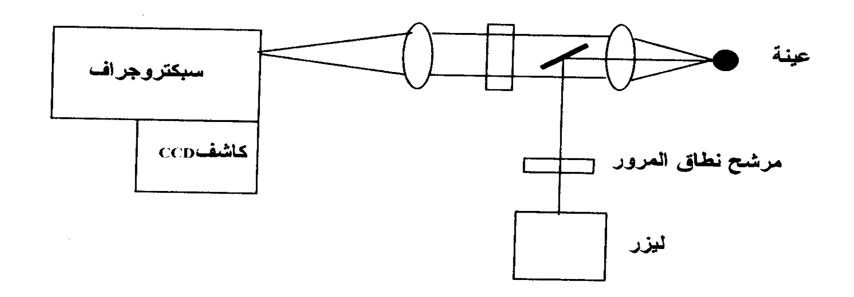
شكل (33): محزوز المحلل الأمامي لترشيح حزمة الليزر المجمعة.

جدول (6): الأطوال الموجية لبعض خطـــوط البلازمـــا للــــيزرات الغـــاز بالنانومتر في الهواء.

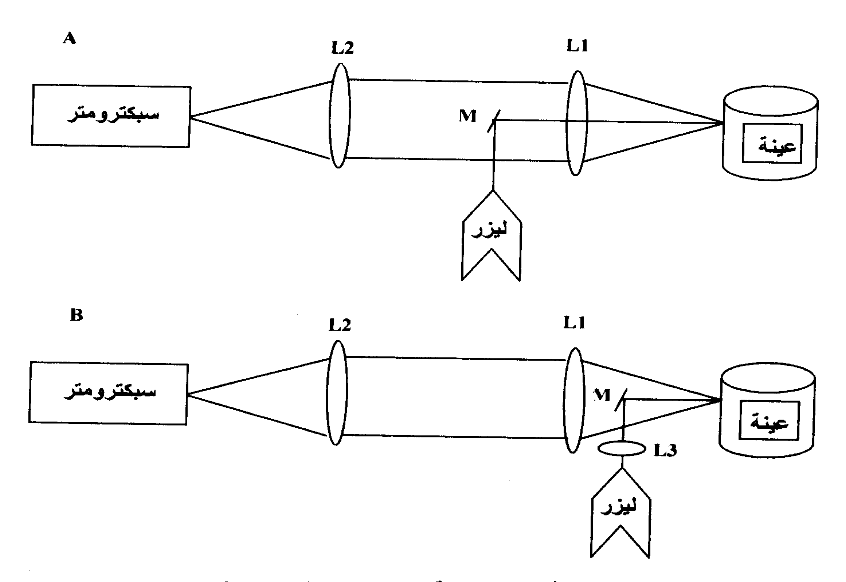
Kr^+	Ar^+	He-Ne
522.95	454.50	638.29
530.87	457.93	640.10
533.24	458.99	640.97
544.63	460.95	644.47
546.82	465.78	650.65
552.29	472.68	659.89
556.86	473.59	667.81
544.63	476.48	667.82
557.03	480.60	671.70
563.50	484.79	692.94
567.28	487.98	706.51
568.19	488.90	717.39
569.03	490.47	724.51
575.30	493.32	728.13
577.14	496.50	748.88
587.09	497.21	753.57
599.22	500.93	754.40
624.02	501.71	777.73
657.01	506.20	794.31
721.31	514.17	813.64

حيث إن تشتت رامان ضعيف بطبيعتـــــه، فيجـــب تركـــيز حزمـــة اللـــيزر على العينة وتجميع الأشعة المشـــتتة بكفـــاءة. تركـــيز لـــيزر (حوالـــي 1mm) الإثارة وتجميع الأشعة المشتتة من العينة يمكـــــن تحقيقـــه باســـتخدام أوضـــاع بصرية مختلفة مثـــل الأوضـــاع الهندســـية للتشـــتت $90^{o},180^{o}$ (الأشـــكال34 – 37). الوضع 180^{o} هو أنسب الوضعين مـــــن الناحيـــة العمليـــة وقـــد أصبـــح شائع الاستخدام في الأجـــهزة التجاريـــة. معظـــم مجســـات الأليـــاف البصريـــة وميكروسكوب رامـــان تســـتخدم أيضـــا هندســـة التشـــتت الخلفـــي 180^{o}Back scattering geometry والشـــكلان (34 و35) مثـــــالان للوضـــــع الهندســـــي 180^{o}. في كل الأحـــوال تكـــون حزمـــة اللـــيزر متحـــدة المحـــور مـــع محـــور الحزمـــة المجمعـــة. ويســـتخدم مجـــزئ حزمـــة أو مـــرآة لجمـــع الحزمتيـــن. النموذج B يستخدم في العديد من أجـــهزة رامـــان بتحويـــل فوريـــر لأن بـــؤرة الليزر يمكن تغييرها (بتغيير L_3) دون التـــأثير علـــى التجمـــيع.

الوضع الهندسي °180



شكل (34): الوضع الهندسي °180.



شكل(35): أشكال مختلفة من الوضع الهندسي °180.

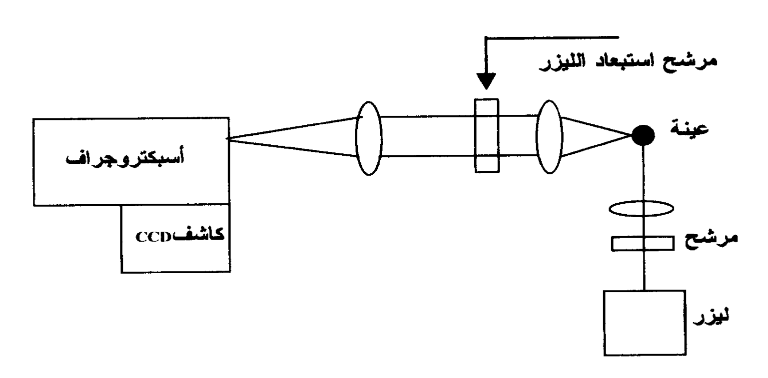
ونوجز خصائص الوضع °180 فيمايلى:

1- العدسة المجمعة القصيرة تعطى حساسية عالية ولكن أيضا مسافة تشغيل أقصر وكثافة قدرة أعلى عند العينة وعمق مجال أقصر.
2- العدسة المجمعة الأطول (البعد البؤري للتجميع أطول) تسهل الحصول على تركيز أدق (نتيجة لعمق المجال الأكبر) ولكن على حساب الحساسية.
3- في كلتا الحالتين السابقتين للوضع °180، تكون التكرارية المتطابقة تامة Quite reproducibility لأن محوري التجميع و الليزر متطابقين.
4- وفوق كل ذلك الوضع °180 -عموما-أسهل في الاستخدام من الوضع °90.
5- إذا أخذنا في الاعتبار مشاكل الميكروسكوب والألياف البصرية كأمثلة يكون الوضع °180 بالتأكيد، هو وضع التجميع الشائع والمناسب في المطياف التجاري.

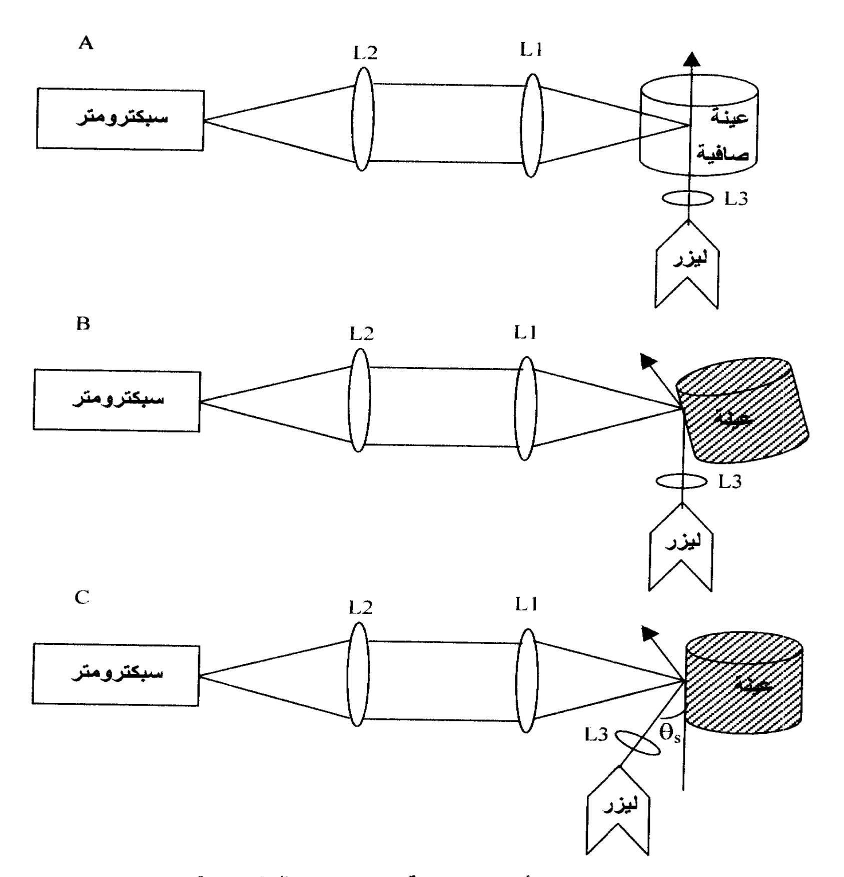
الوضع °90   90° Sampling Geometry

في البداية كان الوضع الهندسي °90 هو الشائع الاستخدام ولكن حل محله الوضع °180في الأجهزة الحديثة. توجد بعض المميزات في أن يظل محورا التجميع والليزر منفصلين. في كثير من الحالات تكون الزاوية بين محور الليزر ومحور التجميع °90 ولكن غالبا ما تكون أقل. والشكلان (36 - 37) يوضحان بعض المتغيرات للوضع °90. في الشكل A العينات الشفافة يمكن وضعها كما هي أو في خلية أو أنبوبة شعرية ويركز الليزر بالعدسة L_3. الوضع في الشكل B يمكن أن يستخدم للعينات المعتمة أو الشبه شفافة. الوضع C مماثل للوضع السابق غير أنه لا يحتفظ بالوضع °90 الحقيقي.

أحد المساوئ العملية للوضع 90° يرتبط بترتيب الليزر والعينة والبصريات المجمعة. بالنسبة للوضع 180° محورا الليزر والتجميع ينطبقان، لذلك مكان العينة لا يؤثر على ترتيبهما، لكن يؤثر فقط على البؤرة وينطبق نفس الشيء على الشكل A ولا ينطبق على الشكلين B و C. حركة العينة على المحور Z يحرك بؤرة الليزر جانبيا (على الجوانب) بالنسبة لمحور التجميع. هكذا يجعل الإشارة أكثر حساسية لضبط البؤرة واستقرار الترتيب. والنتيجة العملية هي تقليل الملاءمة وتخفيض تكرارية الإشارة.



شكل(36): الوضع الهندسي 90°.



شكل(37): أشكال مختلفة من الوضع الهندسي 90^o.

المحلل (وحدة فصل الأطوال الموجية) Monochromator

اختيار محلل المطياف ليس سهلاً كما يبــدو مــن أول نظــرة، فلابــد أن نأخذ في الاعتبار نوع العمل الذي نقــوم بــه. مــن المعــروف أن مطيــاف رامان العادي يستخدم المحلل المفرق. في المحلــل الأحــادي (محــزوز حيــود واحد) تصل إلي الكاشف كمية صغيرة من الضــوء غــير العــادي ذات أطــوال موجية تختلف عن الأطوال الموجية لضــوء تشــتت رامــان الضعيــف. وهــذا الضوء الشارد Stray Light يلعــب دوراً خطــيراً فــي مطيافيــة رامــان، لأن تشتت رامان الضعيف سيلاحظ في وجود ضوء لــيزر أقــوى بكثــير. ومحلــل الأطوال الموجية يجب أن يكون في استطاعته اســتبعاد ضــوء اللــيزر القــوى وتمرير ضوء رامان بكفاءة. يمكن تقليل الضوء الشــارد بدرجــة كبــيرة جــدا بترتيب اثنين من المحلل، واحــد خلــف الآخــر بحيــث ينقــى المحلــل الثــاني الخارج من الأول والمحلل الثاني يبعــد الضــوء الشــارد أكــثر مــن المحلــل الأول.

قبل الاستطراد في ذكر مميزات المحلل الأحادي والثنائي والثلاثي أو حتــى المحلل الأحادي + المحلــل الثنــائي يجــب ذكــر الفــرق بيــن الســبيكترومتر Spectrometer والســبيكتروجراف Spectrograph. محــزوز (أو محــزوزات) السبيكترومتر يفرق الضوء الوارد إلي المحلل Monochromator ويمرره خــلال شق واحد ضيق (أو أكثر من شق ضيق) بحيث يكون عرض الشريط المار منــه إلي الكاشف عند أي وقت واحد ضيق جدا لدرجة يمكن اعتباره أحــادى الطــول الموجي. وينتج الطيف بواسطة تدوير محزوز الحيود بحيث يصل إلــي الكاشــف باستمرار طول موجي متغير، ويظهر هذا بعد ذلك على المرقاب Monitor ، ثــم يخزن في ذاكرة الحاسب ويرسم بعد ذلك على راسم XY (Plotter). ويســتغرق تسجيل رامان الكامل (0 إلى 4000 سم$^{-1}$) عادة من 10 إلى 20 دقيقة.

ومن ناحية أخرى يستخدم السبيكتروجراف شقوقا أوسع بكثير، ومحـــزوز حيود ينتج تفريقا أقل (شقوق أوسع وتفريق أقل)، هذا يعنى أن شريطا عريضـــا نسبيا من الضوء سيصل إلى الكاشف متعدد القنــوات Multichannel Detector. وهذه الاختلافات بين الجهازين توضح المميزات و العيوب في كل حالة.

الميزة الرئيسية للسبيكتروجراف هي تمرير العالي وأهم عيوبـــه التفريـــق الضعيف واتساع عرض الشريط الطيفي الذي يصل إلي الكاشف في وقت واحـد. إن علم الأطياف يحتاج إلى تحليل جيد واستبعاد جيد للضوء الشارد لذلــك غــير عادى أن يستخدم السبيكتروجراف في دراسات رامان.

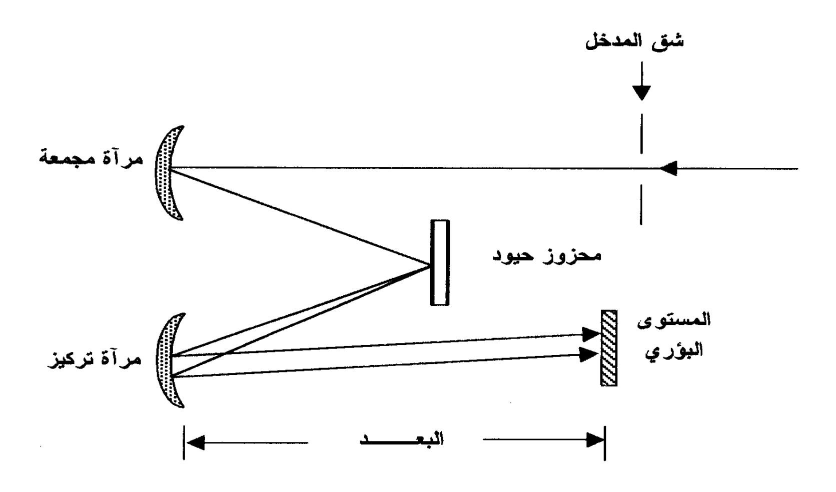
وأهم مميزات السبيكترومتر هي قـــوة تحليلـه العاليـــة المصحوبـــة بدرجـــة تفريق عالية، لذلك فهذا الجهاز يستخدم عـــادة فـــي دراســـات رامـــان. ومـــيزة أخرى مهمة جدًا للسبيكترومتر تنتـــج عـــن الدرجـــة العاليـــة للتفريـــق وهـــى استبعاده الجيد للضوء الشارد وهذه مـــيزة مهمـــة جـــدا لابـــد أن تؤخـــذ فـــي الاعتبار عند تقرير أي محلل - أحادى، ثنائي أو ثلاثـــي- يجـــب اختيـــاره.

سبيكتروجراف المحزوز الهولوجرافي
Holographic Grating Spectrograph

بدأ إدخال سبيكتروجراف المحزوز الهولوجرافي في مطيافية رامان بداية التسعينات 1990م. يتكون هذا المحزوز من طبقات من مستحلب حساس للضـــوء بين ألواح من الزجـــاج أو الكوارتـــز و التـــي تتعـــرض إلـــى نمـــاذج تداخـــل Interference Patterns تولد في المستحلب صورة هولوجرافية. تتركب الصـــورة من تدرجات Gradients في معامل الانكسار والتي يمكـــــن أن تـــترتب لتكويـــن محزوز حيود أوعاكس انتقائي للطول الموجي أوعناصر بصرية أخـــــرى. وهـــذا المحزوز الهولوجرافي يختلف عن المحزوز التقليدي في أنه يستخدم في النفاذيـــة أكثر من الانعكاس.

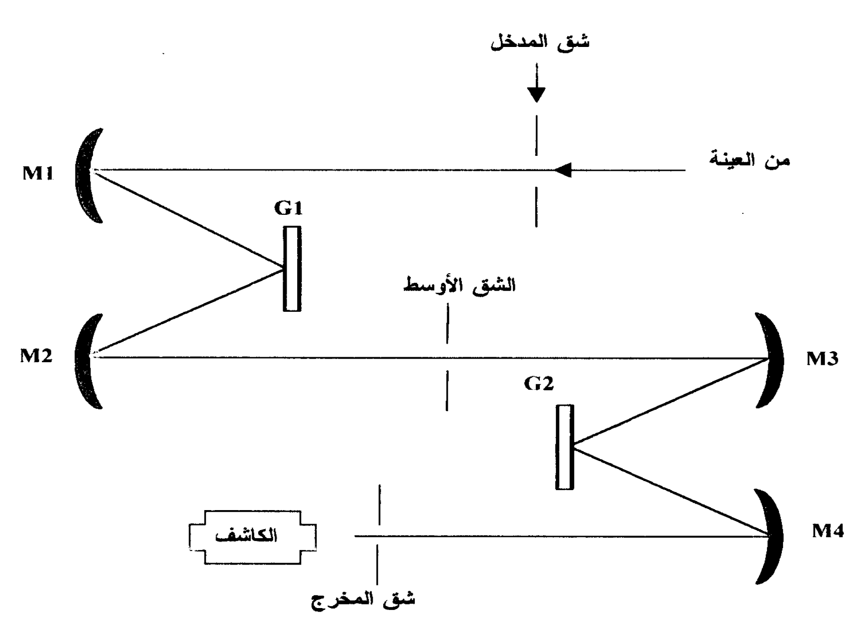
المحلل الأحادي Single monochromator

المحلل الأحادي الذي يستخدم محزوز حيود واحد غير جيد بدرجة كافية من ناحية استبعاد الضوء الشارد أو درجة التفريق، ولا يفضل اختياره إلا إذا كان العمل المراد القيام به يشمل فقط تشتت رامان ضعيف جدا لا يحتاج تسجيل الأطياف بجوار خط الإثارة ولا يحتاج درجة تفريق خاصة عالية. وتكون تطبيقاته مع نظام الليزر النبضي حيث يكون العدد الكلى للفوتونات لكل ثانية منخفض جدًا، وحيث يكون تمريره ThroughPut العالي أهم بكثير من درجة التفريق أو استبعاد الضوء الشارد Stray Light Rejection شكل(38).



شكل(38): محلل أحادى المحزوز

يعتبر المحلل الثنائي الذي يستخدم اثنين من محزوزي الحيـــود شـــكل(39) أكثر السبيكترومترات استخداما لسنوات عديدة فى دراسة رامان. وهو يجمع بيـن درجة التفريق العالية و التمرير المناسب لمعظم الأغراض ولديه اســـتبعاد جيـــد للضوء الشـــارد Extremely Good Light Rejection . وهـــذا النمـــوذج مـــن السبيكترومترات بالاشـــتراك مع Inconjunction الأنبـــوب المضاعف الفوتونى Photo Multiplier Tube يعتبر أفضل نظام فى مطيافية رامـــان كـــأداة تحليـــل مفيـــدة جدا ومهمة.



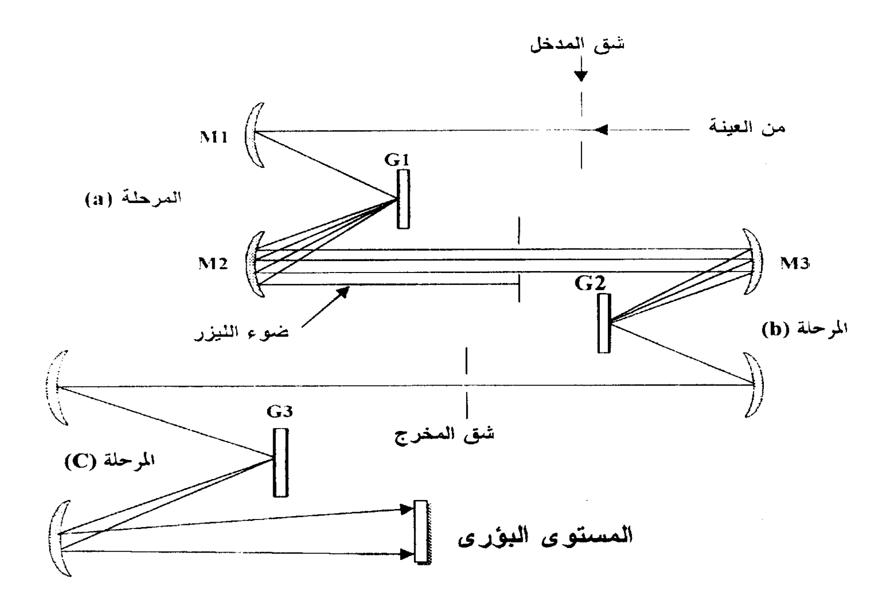
شكل(39): محلل ثنائي المحزوز.

يتفوق المحلل الثلاثي قليلا على المحلل الثنائي فى استبعاد الضوء الشـــارد (شكل40)، وهذا يعنى أنه يمكن استخدامه لتسجيل أشرطة رامان القريبة جدا مـــن خط الإثارة (بالضبط فى حدود أعداد موجية قليلة). على أي حال، أهـــم عيوبـــه تمريره الضعيف Throughput.

ظهور الكواشف متعددة القنوات وتطورهـــا الســـريع وتحســـين كفاءتـــها أعاد تركيز الانتباه مرة أخرى علـــى الســـبيكتروجراف. هـــذا لأن قدرتـــه علـــى تمرير مدى واسع نسبيا من الأطـــوال الموجيـــة إلـــى الكاشـــف فـــى أي وقـــت واحد، يعطى القدرة على مشاهدة جزء مهم مـــن طيـــف رامـــان الكلـــى للعينـــة فى نفس الوقت، دون الحاجـــة إلـــى المســـح أو التســـجيل Scanning خـــلال منطقة معينة كما هو الحال فـــى نظـــام المحلـــل الثنـــائي الأنبـــوب المضـــاعف الفوتونـــى. الســـبيكتروجراف مناســـب تمامـــا للعمـــل مـــع الكاشـــف المتعـــدد القنوات بينما الســـبيكترومتر وخصوصـــا ذو التفريـــق العـــالي لا يمكنـــه أخـــذ ميزة قدرة هذه الكواشف لكي يشاهد مـــدى واســـع مـــن الأطـــوال الموجيـــة. وهنا برزت الحاجة (بمجرد أن أصبح الكاشـــف متعـــدد القنـــوات متفـــق عليـــه كإضافة مفيدة وقيمة فى تقنية مطيافية رامـــان) إلـــى جـــهاز يجمـــع ممـــيزات السبيكترومتر الثنائي (تفريق عالي والاســـتبعاد العـــالي للضـــوء الشـــارد) مـــع مميزات السبيكتروجراف (التمرير الجيد و القدرة علـــى مشـــاهدة جـــزء كبـــير من الطيف). هذا أدى إلي تطوير نوع جديد من المحلـــل الثلاثـــي وهـــو ليـــس جـــهاز ثلاثـــي التفريـــق ولكنـــه يجمـــع المحلـــل الثنـــائي(ســـبيكترومتر) مـــع سبيكتروجراف أحـــادى.

فى معظم الحالات المحلل الثنائي لا يعمـــل فـــى هيئـــة التفريـــق الثنـــائي العادي لكن يعمـــل كجـــهاز ثنـــائي الطـــرح But as a Double Subtractive هذا يعنـــى أن العنصـــر الأول يشـــتت الضـــوء بالطريقـــة العاديـــة و العنصـــر

الثاني يعيد تجميع الضوء بعد ترشيحه فراغيا قبل تمريره خلال شق إلى السبيكتروجراف الذي يشتت الضوء ويمرره إلى الكاشف.



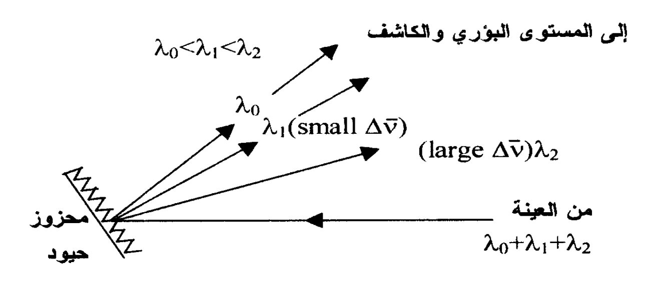
شكل(40): محلل ثلاثي المحزوز.

محزوزات الحيود Gratings

يرتبط اختيار محزوز الحيود ارتباطا قويا بنوع الكاشف المستخدم فـــى مطياف رامان المفرق، لذا يجب أن نأخذ فى الاعتبار هذين الجزأيـــن معـــا فـــى المطياف. تقريبا كل أجهزة مطياف رامان المفرقة مبنية على أساس محـــزوزات الحيود المبينة بالشكل(41) ومحزوز الحيود يفرق الضوء حسب الطول الموجـــي وليس العدد الموجى، منتجا انتشارا خطيا للأطوال الموجية فى المستوى البـؤري للمطياف. هذا الانتشار الخطى للطول الموجي يوصف بالتفريق الخطـــى الثـــابت $dL/d\lambda$ بوحدات المليمتر لكل نانومتر. على أي حال، إذا رسم نفس المـــدى مـــن الأطوال الموجية بوحدات إزاحة رامان يكون التفريق غير خطى. التفريق بدلالـــة ($dL/d(\Delta\bar{\upsilon}$ بوحدات المليمتر لكل مقلوب السنتيمتر سم$^{-1}$) لا يكون ثابتا مـــع $\Delta\bar{\upsilon}$ (تفاضل العلاقة $\bar{\upsilon} = 1/\lambda$ يؤدى إلي $d\bar{\upsilon} = 1/\lambda^2 dy$). على سبيل المثال 10 nm بين 800nm & 810 nm تحتوى 154سم$^{-1}$ بينما المدى من 1000nm إلـــي 1010nm تحتوى فقط 99 cm^{-1} .

محزوز الحيود يحدد إلى حد كبـــير قـــوة تحليـــل المطيـــاف، فكلمـــا كـــان عدد الحزوز لكل ملليمتر كبيرا كلما كانت قـــوة التحليـــل أفضـــل، وهـــذا يعنـــى أن قوة التحليل فى حالـــة الأنبـــوب المضـــاعف الفوتونـــى Photo multiplier tube والكاشـــف المتعـــدد القنـــوات Multi Channel Detector تكـــون أكبر.وبالرغم أنه يعنى فى الكاشف متعدد القنـــوات أن منطقـــة محـــدودة أكـــثر من الطيف ستراقب فى المرة الواحـــدة. وإذا كـــانت منطقـــة الطيـــف عريضـــة بقدر الإمكان وقـــوة التحليـــل معقولـــة يكـــون عـــدد الحـــزوز1200 حـــز لكـــل ملليمتر اختيار جيد عندمـــا يكـــون البعـــد البـــؤري للمحلـــل مـــترا واحـــدا. و للحصول على قوة تحليل أكبر مع مدى أصغر مـــن الطيـــف يكـــون 1800 حـــز

لكل ملليمتر عددا جيدا جدا. وضم محزوزين معا يمكن مـــن العمــل علـــى كــل المنطقة المرئية من الطيف بقوة تحليل جيـــدة. فـــى الأجـــهزة الحديثـــة تغيـــير المحـــزوز عمليـــة بســـيطة نســـبيا. فـــى حالـــة قـــوة التحليـــل العاليـــة جـــدا وخصوصا فى المنطقـــة فـــوق البنفســـجية يكـــون عـــدد الحـــزوز 3600-2400 حز لكل ملليمتر مناســـبا.



شكل(41): محزوز الحيود.

الكاشف (وحدة قياس إشارات رامان) Detector

نظرا لضعف طاقة إشارات رامـــان (فوتونـــات رامـــان) يجـــب أن يكـــون الكاشف المستخدم لقياس الإشارات ذا حساســـية عاليـــة وتشـــويش منخفـــض (Low noise). ليس هذا فحسب بـــل يجـــب أيضـــا أن تكـــون كفاءتـــه الكميـــة عالية(عدد الإلكترونـــات الفوتونيـــة المولـــدة لكـــل فوتـــون رامـــان) وتكـــون

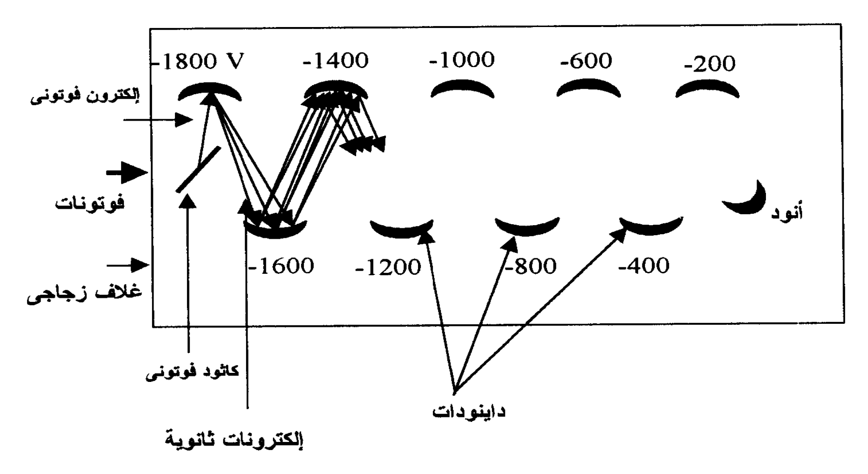
الإشارات المظلمـــة فـــى أدنـــى درجـــة، لكـــي لا يطمـــس التشـــويش المظلـــم إشارات رامان. وحيـــث إن الأطـــوال الموجيـــة للـــيزر وإزاحـــة رامـــان تمتـــد حتى اللون الأحمر، (ذلك لتجنب حدوث تفلور)، فـــإن طاقـــة الفوتونـــات تقـــل. والكاشف الحســـاس لـــهذه الطاقـــة المنخفضـــة معـــرض لإ شـــارات الإ ظـــلام المولدة حراريا(إشارات الإ ظلام تعـــرف بمعـــدل الانبعـــاث الحـــراري التلقـــائي للإلكترونـــات عندمـــا لا يتعـــرض الكاشـــف للضـــوء). جميـــــع الكواشـــــف المستخدمة فى مطيافية رامان لديها إشـــــارة مظلمـــة محـــدودة ناتجـــة أساســـا من الانبعاث الحراري للإلكترونـــــات مـــن الكاشـــف (مـــن الكـــاثود المضـــاعف الفوتونى) أو فى كواشف الحالـــة الصلبـــة. أى أن المعـــدل التلقـــائي للانبعـــاث الحراري للإلكترونات يعتمد على درجـــــة الحـــرارة، وهـــذا يدفـــع إلـــى تـــبريد الكاشف. ومعدل التوليد الحراري للإلكترونات يتراوح بيـــن قيـــم مهملـــة (أقـــل من $0.001\bar{e}$/sec) فى حالة CCD المـــبرد بـــالنيتروجين الســـائل إلـــي حوالـــي 100 electron S^{-1} فى حالـــة كواشـــف تحـــت الحمـــراء القريبـــة(فـــى مطيـــاف تحويل فورير). ونوجـــز فيمـــايلى خـــواص الكواشـــف المهمـــة فـــى مطيافيـــة رامان وخصوصا فى مطيـــاف التفريـــق.

A – الكواشف أحادية القناة Single Channel Detectors

1 – الأنبوب المضاعف الفوتونى Photo Multiplier Tube (PMT)

إدخال الأنبوب المضاعف الفوتونـــي فـــى مطيـــاف رامـــان فـــى عـــام 1960م، أحدث تقدما كبيرا فى تقنيـــات مطيافيـــة رامـــان وكـــان هـــذا الأنبـــوب هو السائد فى مطيافية رامان حتى عام 1985م، ولكـــن اســـتخدام هـــذا الأنبـــوب تناقص بسرعة بعد إدخـــال الكاشـــف (CCD) Charge Coupled Device. يتكون المضـــاعف الفوتونـــى مـــن كـــاثود فوتونـــى Photocathode، يبعـــث إلكترونات عندمـــا تصدمـــه الفوتونـــات، سلســـلة مـــن الداينـــودات Dynodes،

كل منها يبعث عددًا مـــن الإلكترونـــات الثانويـــة وكذلـــك أنـــود Anode يجمـــع هذه الإلكترونـــات كإشـــارة خـــرج Out Put Signal. يصـــدم الفوتـــون (مـــن ضوء تشتت رامان القادم من شق المخرج)، الكـــاثود الفوتونـــي وهـــو عبـــارة عن سطح معدني دالة الشـــغل لـــه منخفضـــة Low Work Function (وهـــي طاقة الشغل اللازمة لانفصال الإلكترون من الطبقـــة الحساســـة ضوئيـــا) حتـــى يسهل انفصال الإلكترونـــات عنـــد امتصاصـــها الفوتونـــات، إذا كـــانت طاقـــة الفوتون أكبر من دالة الشغل ينبعث الإلكترون مـــن الكـــاثود. وتنتـــج الإشـــارة المظلمـــة مـــن الانبعـــاث الحـــراري للإلكترونـــات مـــن الكـــاثود ونظـــرًا لأن مطياف رامان يعمل غالبا فـــي منـــاطق الأطـــوال الموجيـــة الحمـــراء وتحـــت الحمراء(طاقة فوتونات ضعيفة) فـــإن دالـــة ســـطح الكـــاثود يجـــب أن تكـــون منخفضة تمامـــا ودالـــة الشـــغل الصغـــيرة تجعـــل مـــن الصعـــب منـــع تولـــد الإلكترونات المظلمة. أنبـــوب مضاعفة الفوتونـــات تـــبرد عـــادة إلـــي تقريبـــا $-20C^{o}$.



شكل(42): كاشف أنبوب المضاعف الفوتونى.

تحتـــوى الأنبـــوب علـــى عـــدد كبـــير مـــن الإلكـــترودات (داينـــودات Dynodes) وهى إلكترودات مهمتـــها الأساسـية إصــدار إلكترونـــات ثانويـــة. فعندما تســـقط الفوتونـــات علـــى ســـطح الكـــاثود تتحـــرك الإلكترونـــات إلـــي الإلكترود الأول ونتيجة لاصطـــدام الإلكترونـــات بـــالإلكترود الأول ينبعـــث عـــدد من الإلكترونات الثانوية، وهذه الإلكترونـــات تتحـــرك بدورهـــا إلـــي الإلكـــترود الثـــاني نتيجـــة لفـــرق الجـــهد الإضـــافي بيـــن الإلكـــترود الأول و الإلكـــترود الثاني، ويؤدى اصطـــدام الإلكترونـــات بـــالإلكترود الثـــاني الـــى انبعـــاث عـــدد أكبر من الإلكترونات التي تتحرك بدورها إلي الإلكـــترود الثـــالث. وتعـــاد هـــذه العملية على كل إلكترود فـــى خطـــوات متتاليـــة و ينتـــج عـــن هـــذه المراحـــل حوالي 10^6 إلى 10^7 إلكترون لكـــل فوتـــون مـــن الضـــوء والتـــي تصـــل فـــى النهاية إلي الأنود والتيار الناتج يمكـــن تكبـــيره بعـــد ذلـــك وقياســـه. والوقـــت الذي يســـتغرق مـــن امتصـــاص الفوتونـــات علـــى ســـطح الكـــاثود ووصـــول الإلكترونات إلي الأنود يكون فـــى حـــدود 10^{-9} إلـــي 10^{-8} مـــن الثانيـــة. ويتـــم تشغيل الأنبوب بحيث يزداد الجهد من إلكترود إلـــي آخـــر والـــذي يكـــون فـــى حدود 75 إلي 150 فولت. ويمكن تخفيـــض الإشـــارة المظلمـــة وذلـــك بتشـــغيل الأنبوب عند درجات حـــرارة منخفضـــة.

2- الوصلات الثنائية الفوتونية (دايود)

Avalanche Photo Diodes (APDS)

الوصلات الثنائية الفوتونية المنـــهمرة هـــي كواشـــف تطـــورت حديثـــا وتستخدم فى كل من الشكلين الأحـــادي ومتعـــدد القنـــوات. APD عبـــارة عـــن دايود حساس للضوء متطور جدا وربحـــه الداخلـــي يشـــابه PMTS. الضـــوء الساقط على الدايـــود الفوتونـــي يولـــد زوج إلكـــترون /ثقـــب Electron/Hole pair فى شريحة سيليكون صغيرة. إذا كـــان عـــدد الإلكترونـــات كافيـــا فيمكـــن

تكبير التيار الناتج وقراءته كإشارة تتناسب مع فيض الفوتونات القادمة إلي الدايود. وAPD يكبر الإلكترون الفوتوني قبل الكشف. توضع طبقات إضافية من شبه موصل تحت الطبقة الحساسة للضوء عند جهد عال (1000- 3000V) وبمجرد تولد الإلكترون الفوتوني يعجل بالجهد العالي ويولد إلكترونات ثانوية نتيجة التأين بالتصادم. الانهمار الناتج من الإلكترونات يعطى ربحا بمعامل 50 إلي 350 بما يعني أن كل إلكترون فوتوني يولد من 50 إلى 350 إلكترونا ثانويا. التيار المظلم والتشويش المصاحب له فى حالة APD يكون أعلى من التيار المظلم في حالة PMT، ويمكن تخفيض هذا التيار المظلم.

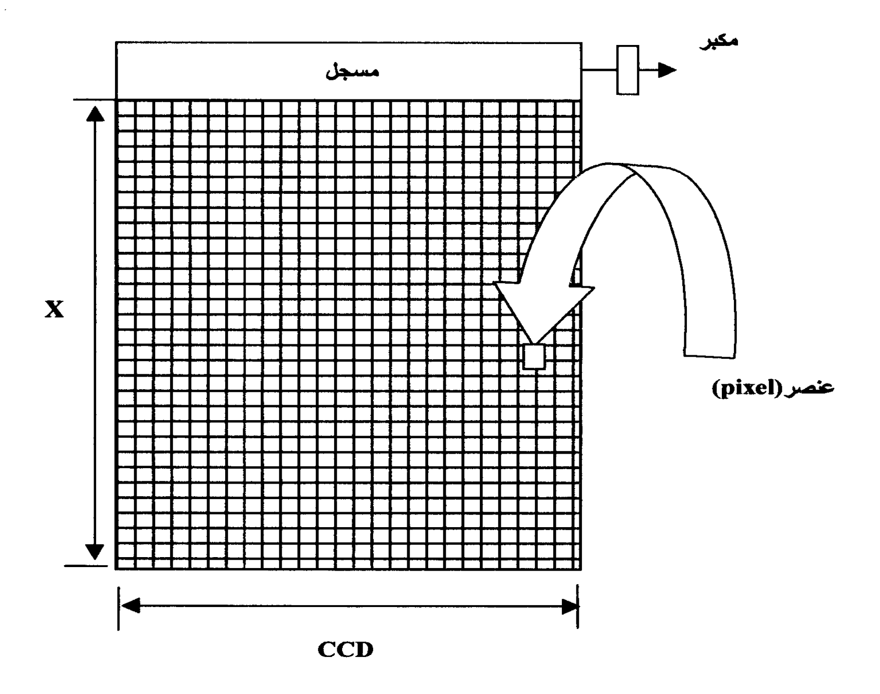
B- الكواشف متعددة القنوات Multichanel Detectors

منظومة الدايود (الوصلة الثنائية) Diode Arrays

فى مطيافية رامان الاعتيادية، كشف إشارات رامان يتم لكل تردد ونحصل على الطيف من خلال مسح المدى الكامل للترددات وهذه الطريقة يطلق عليها الكاشف أحادى القناة Single channel وهذه طريقة تستغرق وقتا طويلا وغير مناسبة خصوصا في حالة المواد غير المستقرة أو قصيرة العمر. ويمكن كشف المدى الكامل للتردد في نفس الوقت باستخدام كاشف متعدد القنوات. ومنظومة الدايود الذي يعتبر أكثر الكواشف متعددة القنوات استخداما فى مطيافية رامان لها مميزات كثيرة عن أنبوب Photomultiplier Tube PMT. تتكون المنظومة من 1024 دايودا منفردة موضوعة فى المستوى البؤري لشق المخرج بحيث إن كل دايود يكشف ترددًا يختلف قليلا عن التردد الذي يكتشفه الآخر، وهذا يؤدى إلي ظهور جزء كبير من الطيف على شاشة الحاسب في وقت واحد.

الأجهزة ازدواجية الشحن Charge - Coupled Devices (CCD)

استخدمت كواشف CCD فـــى مطيافيـــة رامـــان علـــى نطـــاق واســـع فـــى عـــام 1985م. وهـــذا الكاشـــف مبنـــى علـــى أســـاس تخزيـــن ومعالجـــة الإلكترونـــات و الثقـــوب Storage and manipulation فـــى شـــبه موصـــــل حساس للضوء غالبا السيليكون Silicon. وأهـــم مـــا يحـــدث هـــو تولـــد زوج إلكترون/ ثقب فى السيليكون إذا سقط عليـــه فوتـــون ذو طاقـــة كافيـــة. يجـــب أن تزيد طاقة الفوتون الساقط عن نطـــاق فجـــوة الســـيليكون عنـــد 1100nm. الفوتونات ذات الطول الموجي الأعلى فقط هـــي التـــي تمـــر (المـــدى مـــن 200 إلي1100nm) أي ذات الطاقـــة الأقـــل خـــلال الســـيليكون. يتكـــون CCD مـــن مصفوفة ثنائيـــة البعـــد تحتـــوى علـــى أكـــثر مـــن 10^6 عنصـــر Pixels وكـــل عنصر يتراوح فـــى الحجـــم بيـــن 6 µm إلـــي 30µm. وأهـــم ممـــيزات هـــذا الكاشف مقارنـــــة بـــأنبوب المضـــاعف الفوتونـــى هـــي انخفـــاض التشـــويش المظلم. عند أي درجة حرارة أعلى مـــن 0°C ســـوف يحـــدث انبعـــاث تلقـــائي لأزواج إلكـــترون/ثقـــب Electron/Hole pairs لا ترتبـــط بإشـــارة الضـــــوء الساقط. وينبغي تبريد CCDS لخفض التيار المظلـــم إلـــي المســـتوى المقبـــول شكل (43). وهذا الكاشف بالاشـــتراك مـــع لـــيزرات تحـــت الحمـــراء القريبـــة يمكن استخدامه لقياس أطياف رامان للمركبـــات القابلـــة للتفلـــور.



شكل(43): جهاز ازدواجي الشحن.

مطياف رامان بتحويل فورير

Fourier Transform Raman Spectrometer

3:2 مقدمـــة:

المحاولات الأولى لمطيافية رامان بتحويل فورير لم تحظ بالنجاح بســـبب ضعف تأثير رامان الطبيعي، وأيضا بسبب الصعوبات التي صاحبت التخلص مــــن الطول الموجي لخط الإثارة من الأشعة المشتتة، لذلك كان يفضل مطياف التفريـــق العادي حيث لم توجد حينئذ ميزة واحدة فى اســــتخدام مطيـــاف تحويـــل فوريـــر وخصوصا بعد انتشار استخدام الكواشف متعددة القنوات التـــي جعلـــت أجـــهزة التفريق أسرع. ولكن بعد عام 1986م بدأ استخدام ليزرات Nd.YAG ذات الموجة المستمرة التي تعطى خرجا فى منطقة تحت الحمراء القريبة عند الطول الموجـــي 1064nm، فى مطيافية رامان بتحويل فورير. لذلك بدأ مطيـــاف رامـــان بتحويـــل فورير يحل محل المطياف المفرق فى العديد من التطبيقات. وهذه المنطقـــة مـــن الطيف مفيدة جدا لتحليل العينات التي تظهر تفلورا عند تعرضها للأطوال الموجية للأشعة المنظورة من ليزرات الأرجون أو الكريبتون ذات الموجة المســـتمرة CW ومفيدة أيضا للعينات التي تظهر تحللا فوتونيا أو حراريا نتيجة لامتصاص هــــذه الأطوال الموجية. ومشكلة التفلور هي السبب الرئيسي فى عدم اســـتخدام تقنيـــة مطيافية رامان على نطاق واسع فى التحاليل لفـــترة طويلـــة، وخصوصـــا فـــى التطبيقات الصناعية. والطرق التي تستخدم لتقليل مشاكل التفلـــور مبنيـــة علـــى أنظمة الليزرات النبضية والمشاكل التي تترتب على استخدامات هــــذه الليـــزرات ذكرت من قبل. ولما وجدت طريقة بسيطة للتخلص من التفلور مبنية على أســـس استخدام ليزرات CW كان ذلك خطوة كبيرة للأمام لتطوير تطبيقـــات مطيافيـــة رامان.

إذا تعرضت العينة المراد تحليلها لأشـــعة عنـــد طـــول موجـــي 1064nm بدلا من الأشعة المنظورة شـــائعة الاســـتخدام فســـوف تصـــدر إشـــارة رامـــان Raman signal فى المنطقـــة مـــن 1064 nm إلـــى حوالـــي 185 nm أي فـــى منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبـــة مـــن الطيـــف. وأجـــهزة تحويـــل فوريـــر يمكن استخدامها بسهولة فى كشف الأشعة فـــى مـــدى هـــذا الطـــول الموجـــي. (فى الأساس إشارة رامـــان المنبعثـــة مـــن العينـــة المعرضـــة للأشـــعة تكـــون أساسا من وجهة نظر الأشعة تحـــت الحمـــراء بتحويـــل فوريـــر FTIR) مثـــل طيف الانبعاث الـــذي يمكـــن تسـجيله مـــرة أخـــرى علـــى مطيـــاف FT-IR. والفرق الوحيد، وهو فرق مهم جدا هو وجود إشارة شـــدتها عاليـــة جـــدا فـــى الأشعة عند 1064 nm نتيجـــة الانعكـــاس وتشـــتت رايلـــي. وهـــذه الأشـــعة يمكن استبعادها قبل الوصول إلـــي الكاشـــف.

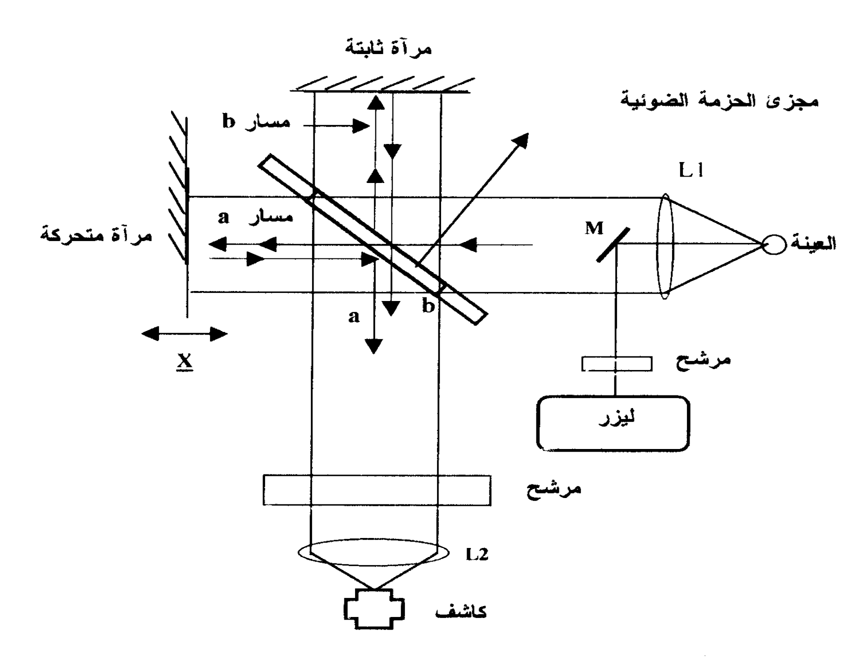
يعتبر مطياف رامـــان تحـــت الحمـــراء بتحويـــل فوريـــر مـــن أنجـــح الأجهزة المستخدمة فى الوقـــت الحـــالي. ويســـتخدم هـــذا المطيـــاف مقيـــاس التداخل الماسح مع كاشف تحت الحمـــراء مفـــرد، ولـــيزر Nd:YAG كمصـــدر للإثارة (1064nm). ويتميز هذا المطيـــاف بالتـــالي.

1- عدم وجود شق عند فتحة مدخل مقياس التداخل يسمح بمرور عال للضـــوء، وتعتبر هذه ميزة كبيرة لمطياف FT-Raman.

2- ميزة التعدد Multiplex Advantage أي أن الكاشف يحس بعديد من الأطـــوال الموجية فى نفس الوقت وهذا يعطى زيادة فـــى النســـبة Signal-to-noise (نسبة الإشارة إلي التشويش). وهاتان الميزتان تعوضان ضعف تشتت رامـــان عند الطول الموجي للأشعة تحت الحمراء. والشكل (44) يبين رسم تخطيطـــي مبسط لمطياف رامان بتحويل فورير.

4:2 الوحدات الأساسية:

1- مصدر الإثارة: ليزر (Nd.YAG (1064 nm.
2- مقياس تداخل ميكلسون مع بصريـــــات الأشـــعة تحـــت الحمـــراء ومجـــزئ حزمة شعاع تحت الحمـــراء.
3- الكاشف: In Ga AS ويبرد بالنيتروجين السائل، ويستخدم لقياس إشـــارات رامان.
4- مرشحات: Filters تستخدم لعزل أو منع ضوء تشتت رايلي القوى Strong Rayleight Scattered Light عند الطول الموجي لليزر.



شكل(44): رسم تخطيطى لمطياف رامان بتحويل فورير.

يمر شعاع الليزر ذو الطـــول الموجـــي 1064 nm، (منطقـــة الأشـــعة تحت الحمراء القريبة) الصادر مـــن لـــيزر Nd.YAG مـــن خـــلال المـــرآة M إلى العينة. تثـــار العينـــة بشـــعاع اللـــيزر 1064 nm بعدئـــذ يتـــم تجميـــع الضوء المشتت بعدسة L_1 بعدها البؤري صغير. تمـــر الحزمـــة المجمعـــة مـــن خلال فلتر أو أكثر ليمنع بقدر الإمكان الضـــوء المشـــتت تشـــتتا مرنـــا(تشـــتت رايلي) ويترك فقط التشـــتت غـــير المـــرن (تشـــتت رامـــان). ويمـــر الضـــوء المشتت بعد عزل تشتت رايلي إلى مجزئ حزمة الأشـــعة تحـــت الحمـــراء فـــي مقياس تداخل ميكلسون والذي يتكون بالإضافة إلـــى المجـــزئ مـــن المرآتيـــن المتحركة والثابتة. تمر الحزمـــة مـــن مجـــزئ الحزمـــة عـــن طريـــق عدســـة مركزة Focussing (L_2) إلى كاشف الأشعة تحـــت الحمـــراء القريبـــة و الـــذي يـــبرد بـــالنيتروجين الســـائل ويســـتخدم لقيـــاس إشـــارات رامـــان Raman Signals فى حالة الإشـــارة بـــالطول الموجـــي 1064 nm فـــإن طيـــف رامـــان سيقع بين 1064 nm (إزاحة 0 ســـم $^{-1}$)، 1563 nm (إزاحـــة 3000 ســـم$^{-1}$).

الفرق فى طول المســـارين الضوئييـــن a,b (نتيجـــة الحركـــة الثابتـــه للمرآة المتحركة بسرعة ثابتة) يساوى 2x، المســـافة التـــي تتحركـــها المـــرآة من النقطة التي يكـــون عندهـــا طـــول المســـارين a,b متســـاويا. ونظـــرًا لأن مجزئ الحزمة يعكس 50% فـــإن المســـارين الضوئييـــن a,b ســـيكون لديـــهما نفس الشدة عندما يتحدان بعد الانعكـــاس مـــن المـــرآة المتحركـــة (المســـار a) أو المرآة الثابتـــة (المســـار b). ويكـــون فـــرق المســـار بالنســـبة للضـــوء المتجه نحو الكاشف هـــو $a - b = 2x$. ونتيجـــة لحركـــة المـــرآة المتحركـــة تعانى الحزمتان تداخلا بنـــــاءً أو تداخـــلا هدامـــاً، (شـــكل45) وتكـــون إشـــارة الكاشف عظمى عندمـــا $2x = n\lambda$ حيـــث n عـــدد صحيـــح، وتكـــون قيمـــة صغرى عندما $2x = (n+1/2)\lambda$. وعندمـــا يكـــون الطـــول الموجـــي الداخـــل أحادى يكون خارج الكاشف موجة جيبيـــة علـــى الصـــورة:

$$\text{Signal}(X) = A \cos 4\pi x \bar{\upsilon}$$

حيث $\bar{\upsilon}$ العدد الموجي للضوء الساقط

وإذا افترضنا أن السرعة الثابتة للمرآة V(سم/ثانية) فإن $X = Vt$

$$Signal\ (t) = A \cos(4\pi v \bar{\upsilon} t)$$

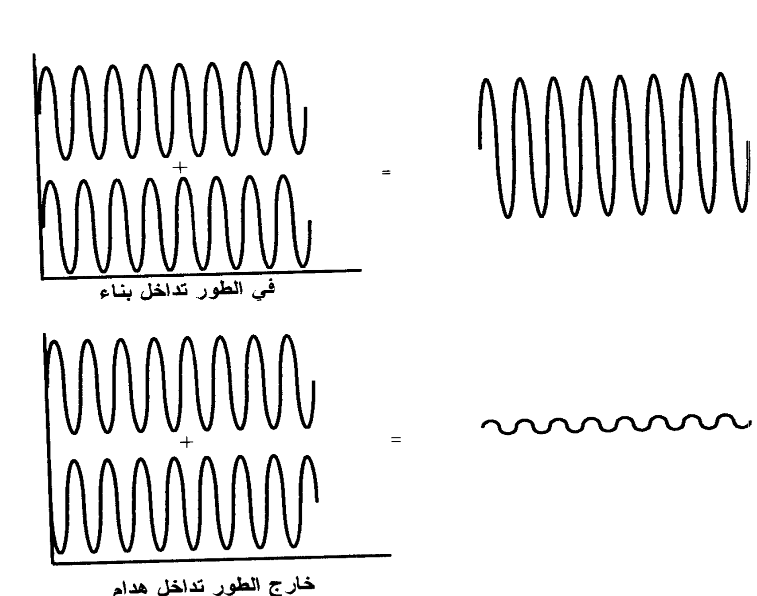
إذا كان الضوء الســـاقط متعــدد الأطــوال الموجيـــة فيكــون نمــوذج التداخل مجمــــوع العديــد مـــن الموجـــات الجيبيـــة ذات الـــترددات والأطــوار المختلفة. ويطلق على النقطـــة التـــي تظـــهر عندهـــا القيمـــة العظمـــى للشـــدة مركز الانبثاق Center burst. وهــــذا يحـــدث عندمـــا يكـــون فـــرق المســـار الضوئي صفـــرا.

الإشارة المتولدة من فرق المسار فى مقياس التداخـــل لضـــوء أحـــادى الطول الموجي، طول موجته λ وشدته I هي:

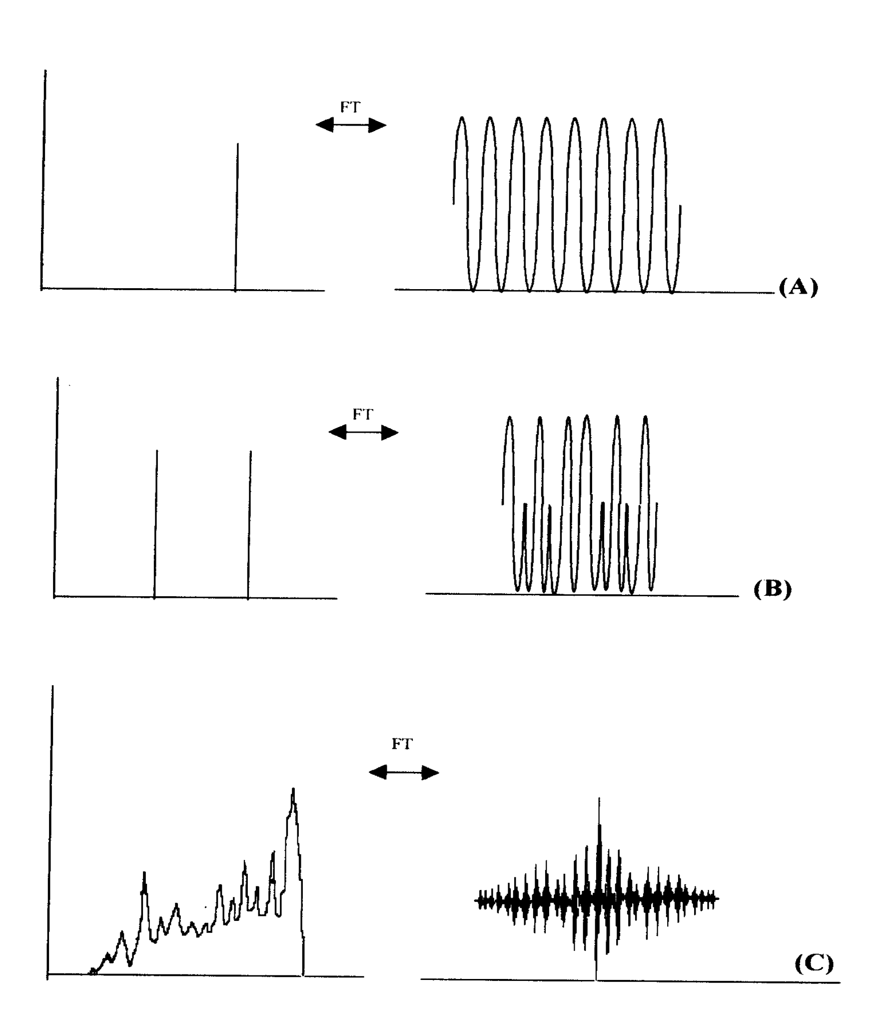
$$I(x)\ \alpha\ I_{\lambda} \cos(2\pi x/\lambda)$$

ونموذج التداخل الناتج عن مصدر متعدد الأطوال الموجية يأخذ الشكل

$$I(x)\ \alpha \sum_{\lambda=o}^{\lambda=x} I_{\lambda} \cos(2\pi x/\lambda)$$



شكل(45): تداخلات الأمواج.



شكل(46): نماذج التداخل الناتجة A– مصدر أحادى الطول الموجي. B– مصدر ثنائي الطول الموجي C– مصدر متعدد الأطوال الموجية.

وكما نلاحظ فإن نموذج التداخل عبارة عن دالة الشدة مقابل فرق المسار (شكل 46).

المرآة المتحركة فى مقياس التداخل تتحرك بمعدل ثابت تماما وعلى ذلــك يمكــن التعبير عن نموذج التداخل كدالة للشدة مقابل الزمن. يمكن تحليل نموذج التداخــل إلي مكوناته من الموجات الجيبية، والتعبير عنه بدالة الشدة مقابل التردد (مقلوب الزمن). توجد خطوات لمعالجة البيانات بين نموذج التداخــل و الطيــف، تشــمل Apodization, Zero-Fitting, Phase Correlation, Fourier (Transformation) ولكن كل ذلك يتم داخل المطياف عن طريق البرامج الملحقة بالحاسب.

المصدر Laser Source

كل أجهزة مطياف رامان بتحويــل فوريــر التجاريــة المنتشــرة حاليــا تســتخدم لــيزرات Nd.YAG التــي تعمــل عنــد الطــول الموجــي 1064nm ومعظمها يضخ بواسطة ليزر الدايود. وتعــد لــيزرات Nd.YAG مــن أكــثر الليزرات الصلبة شيوعا. يتكون الوسط اللـــيزرى إمــا مــن بلــورة $Y_3Al_5O_{12}$ (وعادة يطلق عليها YAG، وكلمة ياك مكونة مــن الأحــرف الأولــى للكلمــات Yitrium Aluminium Garnet) والتــي حلــت فيــها أيونــات Nd^{3+} محــل قسم من أيونات Y^{3+} ، أو أبسط مــن ذلــك الزجــاج المطعــم Doped بأيونــات Nd^{3+}. ويتكون خرج ليزرات النيوديميوم من عــدة خطــوط أقواهــا وأكثرهــا استعمالا الخط 1064nm. وهذه الليزرات مضغوطـــة (تقريبــا 3 x 3 x 12 in) وتبرد بالهواء وتعمل بــالقدرة (AC) 110V. المطيــاف التجــاري لديــه مــدى قدرة حتى واحـــد واط 1W وتســتخدم قــدرة مــن 500 mw إلــي 300mw مللي واط أثناء الحصول علــى الطيــف. ونظــرا لأن مقيــاس التداخــل لديــه فتحة أكبر Larger Aperture مــن شــق المطيــاف المفــرق، لا يكــون مــن الضروري دائما تركيز الليزر علــى بقعــة صغــيرة. وعــدم تركــيز اللــيزر أو

التركيز الضعيف أحد مميزات مطياف رامـــان بتحويـــل فوريـــر لأن ذلـــك يقلـــل كثافة القدرة عند العينة، ويعطى حرية أكـــبر فـــى ترتيـــب اللـــيزر والبصريـــات المجمعة و العينـــة.

ليزرات الدايود (الوصلة الثنائية) Diode Lasers

الانبعاث المستحث يمكـــن أن يحـــدث مـــن نطـــاق التوصيـــل والحالـــة الأرضية للوصلة P-N المعدلـــة. واللـــيزرات التـــي تعمـــل فـــى منطقـــة تحـــت الحمراء تستخدم طبقة رقيقـــة مـــن GA As (حوالـــي 10 mm X 2 mm X 0.1mm) كمادة فعالة Sandwiched بين طبقات أكـــثر ســـمكا مـــن Ga_{1-x} Al_x As. ومكونـــات طبقـــات Ga AL As مختلفـــة (قيـــم x) وتعمـــــل كأشـــــباه الموصـــلات N-P.

يعتبر هذا الليزر الآن مصدر قوى ونموذجي لإثارة تحت الحمـــراء (-750 900nm)، يفضل استخدام هذا الليزر فى قياسات SER بالألياف البصرية.

البصريات المجمعة Collection Optics

كمية ضوء رامان الناتجة من التجربة صغيرة جدا، لذلك ينبغـــي أن يتـــم تجميع وتحليل هذا الضوء بكفاءة عالية، والمحلل ومقيـــاس التداخـــل يختلفـــان أساسا فى أداء ذلك، ولكن الكفاءة الضوئية لكل منهما محدودة. ذكرنا فيما ســـبق أن تمرير المحلل ضعيف، ومحزوز الحيود ينتج سلسلة من الصورتمـــر واحـــدة منها فقط من شق الخروج. إذا استخدم نظام المحلل المتعدد أو الشـــق الضيـــق فإن الجزء من ضوء رامان المار من شقي الدخـــول والخـــروج يقـــل أكـــثر.... والوضع يكون أسوأ نتيجة الفقد من انعكاسات المرايا ومحزوزات الحيود. وكفاءة مقياس التداخل ليست عالية، لأن نصف الأشعة القادمة إلي الجهاز تنعكس خلفـــا إلي المصدر. وكما فى المحلل يوجد أيضا فقد ناتج عـــن عـــدم جـــودة العنـــاصر البصرية.

فى المطياف المفرق يمر الضـــوء الداخـل إلــى المحلـل مــن خــلال شق ضيق، عادة يكون نطاق المرور الطيفـــي 60μ m لكـل سـم$^{-1}$ (60 μm $^{-1}$/cm Spectral Band Pass)، بينمـا فــى مطيـاف FTIR يمـر الضــــوء الداخل إلى مقياس التداخــل مــن فجــوة دائريـــة كبــيرة تعــرف بجــاكوينوت ستوب Jacquinot Stop قطرها يكــون عــادة 8mm. مســاحة هــذه الفجــوة تساوى تقريبا $5 \times 10^{-5} m^2$ مقارنة بمســاحة الشــق الضيــق $7x10^{-7}$ m^2 الــذي اتســاعه 600 μm وارتفاعــه 1.2mm. فــى مطيافيــة تحويـل فوريـر هــذه الميزة يطلق عليها مـــيزة جــاكوينوت Jacquinot Advantage.

مرشحات استبعاد الليزر Laser Rejector Filters

ذكرنا فيما سبق أن هذه المرشحات تعمل على تقليل ضوء تشتت رايلــي (الضوء المشتت تشتتا مرنا) القوى بالنسبة لضوء تشتت رامان الضعيــف، لــذا ينبغي أن يحتوى مطياف رامان بتحويل فورير مرشحات ممتــازة لعــزل ضــوء الليزر (تشتت رايلي)، توضع إما بين العينة ومقياس التداخل أو قبــل الكاشــف مباشرة. و المرشحات المستخدمة لهذا الغرض متنوعة.

الترشيح لابد أن يكون قادرا على استبعاد خط رايلي، والذي يكون أقــوى 10^6 مرة من خطوط إزاحة ستوك فى طيف رامان. وتستخدم أنواع عديــدة مــن الفلترات فى مطيافية رامان منها Dielectric Notch Filter، مرشــحات الرقعــة العازلة، ومرشحات الرقعة الهولوجرافية Holographic Notch Filter. وحيث إن استبعاد الليزر المطلوب فى مطيافية رامان بتحويـل فوريــر يكــون أكــبر مــن الاستبعاد المطلوب فى حالة المطياف المفرق يلزم أن يكون تصميم المرشح متعدد المراحل.

مطيافية رامان بتحويل فورير تستخدم ليزر Nd.YAG كمصدر للإثـــارة والتي تعطى خطوطا فى منطقـــة تحـت الحمـراء القريبـة (1100- 1700nm) والكواشف الملائمة لمطياف رامان بتحويل فورير هـي أشـباه الموصـلات ذات الفجوة النطاقية المنخفضة Low Band Gap Semiconductors، ومنها على وجه الخصوص الجرمانيوم Ge وانديوم جـاليوم أرسـينايد (Indium (In Ga AS Gallium Arsenide. والإشارة المظلمة فى هذه الكواشـف، حتـى فـى حالـة تبريدها، تزيد عن الإشارة المظلمة للسيليكون.

مقارنة بين المطياف المفرق والمطياف غير المفرق:

عند اختيار مطيـاف رامـان البعـض يفضلـون المطيـاف المفـرق (سبيكتروجراف CCD)، والبعض الأخر يفضلون مطياف تحويل فورير، ولكـن لكل من المطيافين مميزات وعيوب، كما هو مبين بالجدول.

المطياف المفرق	مطياف تحويل فورير
المميزات الطول الموجي لليزر λ (200-800nm) ومحدد باستجابة CCD	المميزات دائما ≤ 1064nm
أفضل فى الحساسية	دقة التردد ممتازة
أعلى فى SNR	أفضل فى تفادى التفلور
	دقة تردد ممتازة
	أفضل فى قوة التحليل
	تمرير عالي
العيوب أعلى فى التفلور	العيوب أقل فى SNR
قوة التحليل تتغير عبر الطيف	أقل حساسية- يمتص فى NIR



الباب الثالث

الطرق التجريبية
Experimental Techniques

1:3 العينات وطرق القياس

تتميز قياسات أطياف رامان بسهولة وتنوع طرق تحضير العينات، فهذه القياسات تحتاج فقط إلي وضع العينة، سواء كانت صلبة أو سائلة أو غازية، فى وعاء أو خلية Cell مغلقة بإحكام على أن تكون جدرانها منفذة لكل من حزمة الليزر و ضوء رامان. لذا توجد تصميمات عديدة و متنوعة من هذه الخلايا تستخدم لهذا الغرض . وحجم عينات رامان فى قياسات المطياف المفرق العادي تكون فى حدود 2000 x 50μm أما فى حالة مجهرية رامان يكون قطر البقعة 1.5μm وتعتمد القيمة المناسبة على ظروف تشغيل الجهاز، بحيث تكون حزمة الليزر مركزة تماما على بقعة العينة المنظورة بالمطياف.

وتستخدم أيضا أقراص بروميد البوتاسيوم فى قياسات مطيافية رامان، كما فى حالة مطيافية تحت الحمراء. يوضع حوالي 200mg من مسحوق KBr فى قالب خاص ثم يكبس المسحوق لتكوين قاعدة، بعدئذ ينشر مسحوق العينة المخففة بمسحوق KBr على سطح القاعدة ويعاد الكبس للحصول على قرص ثنائي الطبقة من بروميد البوتاسيوم. وإذا دعت الحاجة إلي وضع مادة عيارية فيمكن خلطها مع مسحوق العينة.

تحتاج هذه الطريقة إلي كمية صغيرة فقط مـــن المـــادة كمـــا أنـــها تقلـــل مـــن احتمال تحلل العينة الناتج عن التسخين الموضعـــي بشـــعاع اللـــيزر.

يمكن فى حالـــة البلـــورات المفـــردة الضخمـــة Large Single Crystals إجراء دراسة مفصلة عن ممتـــد الاســـتقطابية (كميـــة الاســـتقطابية المتجهـــة) بقياس الاستقطاب على طول المحاور الثلاثـــة للبلـــورة.

العينات الملونـــة التـــي تمتـــص طاقـــة اللـــيزر يمكـــن أن تتحلـــل نتيجـــة التسخين الموضعي لليزر. والطرق المستخدمة لتفـــادى ذلـــك هـــي:

أ- تغيير الطول الموجى للـــيزر.

ب- تقليل تركيز حزمة الليزر علـــى العينـــة.

ت- تخفيض تركيز العينة فى المحلول أو فـــى الأقـــراص.

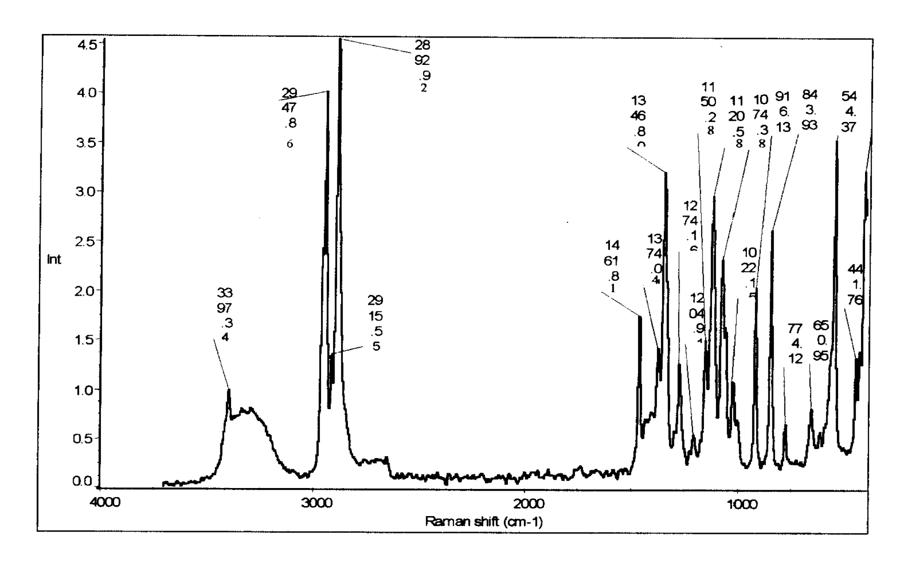
ث- تبريد العينـــة .

جـ- تدوير العينة تحت بقعـــة اللـــيزر أو تدويـــر بقعـــة اللـــيزر علـــى عينـــة ثابتـــة.

تمثل المساحيق البيضاء تحديا، حيث إنها تولـــد إشـــارات تشـــتت مـــرن قوية وهذه أقوى من 10^4 إلي 10^6 مـــرة مـــن تشـــتت رامـــان. وتصـــل نســـبة مئوية كبيرة من هـــذا التشـــتت إلـــي الســـبيكترومتر. وعندمـــا يكـــون تشـــتت رامان لمواد صلبة بيضاء ضعيفا، تصبـــح هـــذه العينـــة اختبـــارا صعبـــا لكـــل من حساسية الجـــهاز و اســـتبعاد ضـــوء اللـــيزر. وتعـــد مســـاحيق الســـكروز Sucrose ، واللاكتوز Lactose ودكســـتروز Dextrose ومـــا شـــابهها أمثلـــة جيدة للمواد التي تنتج تشتتا مرنـــا قويـــا مـــع إشـــارات رامـــان المتوســـطة. شكل (47) يوضح طيف رامان لمســـحوق الجلوكـــوز.

الليزر لا ينفذ كثيرا فى المـــواد الصلبـــة المعتمـــة، أي أن عمـــق نفـــاذ الليزر فى الجوامد المعتمة قصير تماما (أقل مـــن 1µm)، وهـــذا يقلـــل طـــول المسار الفاعل وأيضا إشارات رامان. حتـــى فـــى حالـــة العينـــات ذات المقطـــع العرضي الكبير فإن الليزر وإشـــارات رامـــان ســـتضعفان فـــى العينـــة (مثـــال

على ذلك الجرافيت). ولكن مطيافيـــة مجهريـــة رامـــان تعطـــى أطيافـــا قويـــة للجوامد المعتمة لأن كثافة القدرة عالية وعمـــق المجـــال صغـــير.

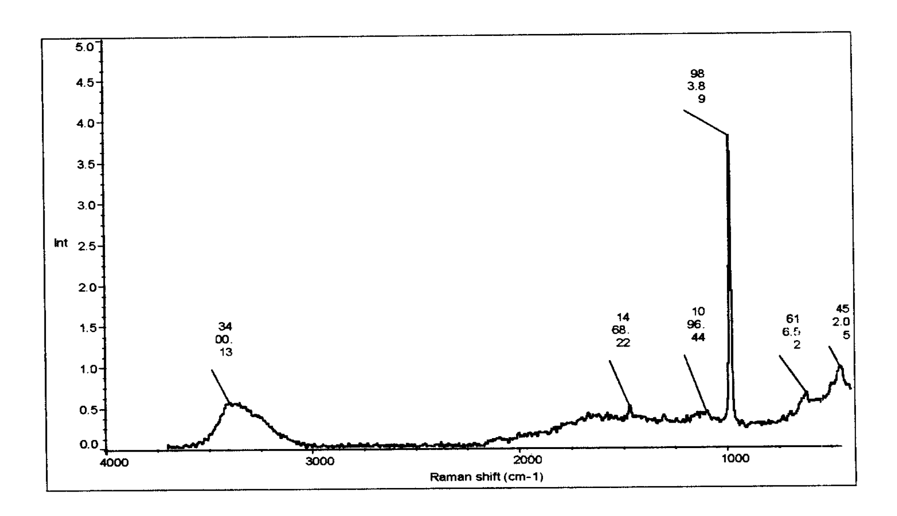


شكل (47): طيف رامان لمادة الجلوكوز.

وتشتت رامـــان للمحـــاليل فـــى المذيبـــات الصافيـــة Clear solvents بما فى ذلك الماء ضعيف، فمثـــلا محلـــول كبريتـــات الصوديـــوم $NaSO_4$ فـــى الماء يعتبر مثال ملائم للمحاليل الصافية التي تظـــهر تشـــتتا ضعيفـــا لرامـــان. شكل (48) يبين طيف المحلـــول المـــائي$NaSO_4$.

عند الضغط الجـــوى رقـــم الكثافـــة للغـــازات صغـــير مقارنـــة برقـــم الكثافة Number Density (عدد الجزيئات لكـــل ســـنتيمتر مكعـــب) للســـوائل و الجوامد، لذلك يكون طيـــف الغـــاز أضعـــف بكثـــير مـــن طيـــف الســـائل أو الجامد. وإذا أغلقنا الغـــاز فـــى أنبوبـــة أو أي وعـــاء مفتـــوح(فـــى بعـــض

التطبيقات مثل دراســـة الاحـــتراق) لأجــل الحصـــول علـــى طيــف ذي شـــدة مناسبة يكون من الأفضـــل اســـتخدام وقتـــا أطـــول للتعريـــض أو قـــدرة لـــيزر أعلى. هذه المشكلة يمكن حلها باســـــتخدام خليـــة متعـــددة المســـارات تشـــابه الخلية التي تستخدم عادة للغازات فى أطياف الأشعة تحـــــت الحمـــراء. وأكـــثر



شكل (48): طيف المحلول المائي $NaSO_4$.

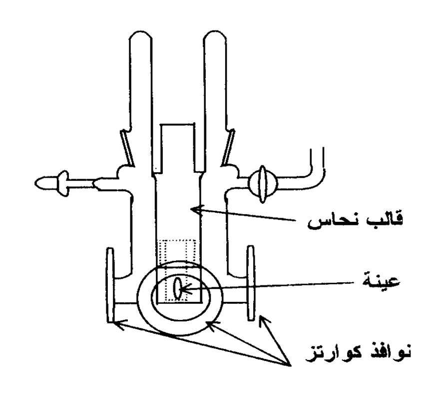
من ذلك فإن الأشرطة تظـــهر ضيقـــة ($1cm^{-1}$) وتحليـــل التركيبـــات الدورانيـــة يستوجب قوة تحليل عاليـــــة.

والرودامـيـــن 6G (Rhodamine 6G) مـــن المـــواد التـــــي تظـــــهر تفلورا قويا عند استخدام الطول الموجـــــي للـــيزر 514.5nm، وعنـــد اســـتخدام الطول الموجي 700nm يكون التفلـــور بســـيطا.

لا توجد أي صعوبـــات فـــى قيـــاس العينـــات عنـــد درجـــات حـــرارة منخفضة أو مرتفعة، ينبغي فقط ألا تكون درجـــة الحـــرارة مرتفعـــة جـــدا إلـــى درجة توهج العينـــة.

وتســـتخدم قياســـات أطيـــاف رامـــان عنـــد درجـــات حـــرارة عاليـــة للتعرف علـــى التحـــورات التـــي تطـــرأ علـــى الخصـــائص التركيبيـــة للحالـــة الصلبـــة وديناميكيـــة الجزيئـــات والاتـــــزان التشـــكيلي Conformational equilibrium وتحديـــد نـــوع وخصـــائص الـــتركيب للمنصـــهرات. فـــى حالـــة دراسة السوائل عند درجات حرارة عالية يراعـــى أن تكـــون الخليـــة مصممـــة لكي تتحمل الضغوط العالية. فى الحالات العاديـــة، أي فـــى حالـــة عـــدم وجـــود الضغوط العاليـــة توضـــع العينـــة فـــى أنبـــوب مغلـــق مـــن الكوارتـــز، ويتـــم التسخين إما بلف ملف التســـخين حـــول الأنبـــوب أو إدخـــال الأنبـــوب داخـــل قالب ساخن. وتقاس الحرارة باستخدام ازدواج حـــراري يوضـــع بـــالقرب مـــن العينة ويفضل أن يلامس العينـــة.

وتسجيل أطياف رامان عند درجات حرارة منخفضـــة مـــهم جـــدا فـــى مجالات عديدة، فالحرارة المنخفضة ضروريـــة للحفـــاظ علـــى الحالـــة الســـائلة للسوائل التـــي درجـــة غليانـــها منخفضـــة. شـــكل(49) يوضـــح خليـــة تـــبريد بسيطة عبارة عن كريوســـتات مفـــرغ Vacuum Cryostat توضـــع العينـــة بداخله فى أنبوب مغلق بإحكام وموضـــوع فـــى قـــالب مـــن النحـــاس الأصفـــر المبرد. والكريوستات به أربعة نوافـــذ مـــن الزجـــاج تســـتخدم لحـــزم اللـــيزر الأفقية وكذلك نافذة بالقاعدة تستخدم لحزم اللـــيزر الرأســـية. وتضبـــط درجـــة الحرارة بواسطة منظم حـــراري وســـخان.



شكل(49): خلية تبريد بسيطة.

ويمكن أيضا قياس أطياف رامان للعينات تحت ضغوط عالية، فـــى هــذه الحالة تصنع خلايا تتحمل هذه الضغوط.

يعتبر الماء مذيب ممتاز فى قياسات أطياف رامان، لذلك يمكن بســـهولة دراسة أطياف المحاليل المائية وكذلـــك اســـتخدام الخلايـــا الكهروكيميائيـــة دون صعوبة.

أحيانا تمتص العينات فى المنطقة المرئية، وبما أن مصدر إثارة أطيـــاف رامان يكون مركزا جدا فيمكن حدوث آثار ضارة نتيجة التسخين. يمكـــن التغلـــب على هذه المشكلة بتحريك بقعة Spot الليزر بسرعة علـــى ســـطح العينـــة، أو بطريقة أسهل بتحريك العينة تحت بقعة ليزر ثابتة وذلك بتدوير العينات بواســـطة محرك كهربائي صغير.

يوجد العديد من أنواع خلايـــا العينـــات تختلـــف فـــى تصميمـــها حســـب الشركات المصنعـــة للمطيـــاف.وبعـــد بدايـــة بطيئـــة أصبحـــت تقنيـــة رامـــان المجهرية أو الميكروسكوبية لدراسة العينات الصغـــيرة جـــدا مســـتقرة تمامـــا الآن، ولم تعطِ المصانع أهمية كبـــيرة للعينـــات التـــي يمكـــن رؤيتـــها بـــالعين

Macroscopic. والليزر فى منطقة الضوء المرئـــي لـــه القـــدرة علـــى النفـــاذ من الزجاج السميك. وبسبب ضعـــف تشـــتت رامـــان للزجـــاج يمكـــن صناعـــة خلايا خاصة بدراسة الأنظمـــة التـــي لا يســـهل دراســـتها بـــالطرق التحليليـــة الأخرى. فمثلا اســـتخدام الزجـــاج حتـــى ولـــو كـــان ســـميكا كنوافـــذ لخلايـــا الحرارة العالية والضغط المرتفع ســـاعد علـــى دراســـة الأنظمـــة عنـــد مـــدى واسع من الضغط و الحـــرارة.

ولأن الزجـــاج منفـــذ جيـــد للضـــوء فإنـــه يســـتخدم فـــى الأليـــاف البصرية(وهى طريقة بسيطة نسبيا)، وذلك عـــن طريـــق تركـــيز الخـــارج مـــن حزمة الليزر الى أحد طرفي الأليـــاف البصريـــة (يكـــون نصـــف قطـــره عـــادة 200μm) وبوضع الطرف الآخر بحيث يضـــيء ضـــوء الليـــزر الخـــارج منـــه العينة المراد دراستها. وهـــذا يعنـــى أنـــه يمكـــن وضـــع العينـــة بعيـــدا عـــن الليزر. وبالمثل نظرا لأن إشارات رامـــان تقـــع فـــى منطقـــة الضـــوء المرئـــي من الطيف يمكن تجميع فوتونات رامـــان المشـــتتة بواســـطة شـــعيرة واحـــدة أو عدة شعيرات موضوعـــة بـــالقرب مـــن العينـــة. وبعدئـــذ تؤخـــذ إشـــارات رامان إلى السبكترومتر وتحلـــل بـــالطرق المعتـــادة. إذ يمكـــن أيضـــا وضـــع العينة المراد تحليلها بعيدا عن المطياف وكذلـــك الليـــزر.

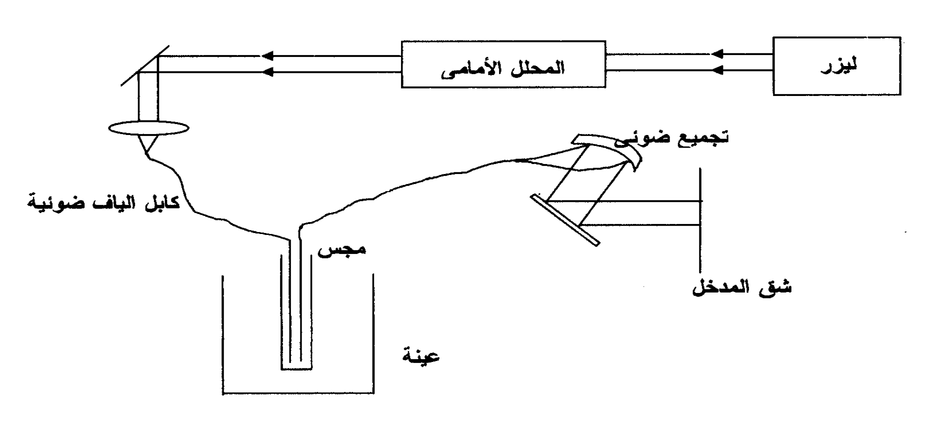
يفضل فى هذا النظام وضـــع الأليـــاف المجمعـــة حـــول الليفـــة المفـــردة التي تحمل حزمة الليزر، وبهذه الطريقة يمكـــن بنـــاء مجـــس أليـــاف بصـــري بسيط. واستخدام مجـــس الأليـــاف البصريـــة يوســـع مجـــال دراســـة أطيـــاف رامان لعدد كبير مـــن الأنظمـــة التـــي لا يمكـــن فحصـــها بســـهولة باســـتخدام رامان أو أي طريقة تحليلية أخـــرى مثـــل:

1- يمكن دراسة التفاعلات التي تتـــم علـــى أســـطح أو بـــالقرب مـــن أســـطح الإلكترود فى الإلكـــتروليت Electrode Surfaces. توضـــع نهايـــة المجـــس المعزولة بغلاف زجاجي مباشـــرة فـــى الإلكـــتروليت Electrolyte ويمكـــن متابعة التفاعل من أي مكان مناســـب.

2- يمكن استخدام المجس أيضا فى دراسة عينات موجودة فى ظروف غير ملائمة لوضع العينة فى مكانها بالمطياف. وهذا يشمل على سبيل المثال الدراسات البيولوجية الحية Invivo.

3 - يمكن استخدام هذا المجس للدراسة فى الظروف التي يطلق عليها الظروف المعادية للطيف - Spectroscopicaly - Hostile Environments وهذه تشمل، على سبيل المثال، المواد الحارقة والمواد القابلة للتفجير أو السامة أو المشعة، وتحتاج مثل هذه المواد إلي احتياطات خاصة عند التعامل معها. ويمكن أيضا استخدام مجس الألياف البصرية لمتابعة التفاعلات فى الوحدات الكيميائية فى وحدات التصنيع وفى التجارب نصف الصناعية.

4 - العينات التي لا يمكن وضعها فى المطياف، وهذه على وجه الخصوص، العينات التي تحتاج إلي ضغط مرتفع أو حرارة عالية أو تكون فى ظروف كيميائية ضارة. بالإضافة يمكن استخدام أكثر من مجس للألياف البصرية فى مطياف واحد. شكل (50) يبين طريقة توصيل الألياف بمطياف رامان.



شكل(50): يبين طريقة توصيل الألياف بمطياف رامان.

اختيار الطول الموجي لليزر Choice of Laser Wave Length

اختيار الطول الموجي لليزر تحكمه عادة ثلاثة عوامل هي:

1- المقطع العرضي لرامان — Raman cross section

2- حساسية الكاشف — Detector sensitivity

3-التشتت الخلفي من العينة — Back ground scattering from the sample

تعتمد شدة تشتت رامان على المقطع العرضي (بوحدات السنتيمتر المربع لكل جزيء) كما فى المعادلة التالية:

$$I_R = I_o \sigma_v D d_Z$$

حيث D رقم كثافة المادة المشتتة (عدد الجزيئات لكل سنتيمتر مكعب).

σ_v المقطع العرضي (بوحدة السنتيمتر المربع لكل جزيء) .

d_z طول مسار الليزر فى العينة (أو عمق مجال السبيكترومتر).

من الثابت أن معظم المقاطع العرضية لرامان تقل مع زيادة الطول الموجي، ولكن بعض العينات تظهر تأثير رامان الرنين وهذا يمكن أن يكون قويا جدا، فإذا كان هناك تطبيق معين يستوجب تقوية إشارات رامان الرنين فإن هذه الضرورة هي التي تفرض الطول الموجي، فى حالة عدم وجود تأثير الرنين، الطول الموجي الأقصر سوف يعطى مقطعا عرضيا وحساسية أكبر تعتمد على $1/\lambda^4$، علاوة على ذلك الأطوال

الموجية الأقصر يمكن كشفها بكفاءة كمية عالية مع أقل تشويش، أي تحسين الحساسية. ومن جهة أخرى الأطوال الموجية الأقصر تكون أكثر احتمالا لإثارة التفلور نظرا لأن الكثير من الانتقالات الإلكترونية تحدث فى المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية أكثر من حدوثها فى المنطقة تحت الحمراء. المطياف الذي يعمل بطول موجي أطول من 850nm سيكون غير مفرق حيث أن الكواشف المتعددة القنوات المناسبة ليست متاحة لإزاحات رامان أطول من 1000nm. هناك أسباب عديدة لتفادى الأطوال الموجية أقل من 850nm مع النظام غير المفرق.

بطريقة مختلفة تماما يمكن تحسين الإشارات وتخفيض الخلفية وذلك عن طريق الإثارة بليزرات فوق البنفسجية (UV Lasers) فى المدى من (220-200nm). ورامان فوق البنفسجي (UV Raman) عند هذه الأطوال الموجية يظهر تقوية رنين (Resonance Enhancement) يطلق عليها مطيافية رامان الرنين فوق البنفسجي (UV Resonance (UV RR) Raman ومميزات رامان فوق البنفسجي فى التطبيقات التحليلية هي:

1- المقاطع العرضية تكون كبيرة طبقا للمعامل υ^4، ويمكن تقويتها أكثر بالرنين.

2- كثير من مجموعات التفلور FluoroPhors تكون غير نشطة عندما تثار بالأطوال الموجية أقل من 200nm فى المنطقة فوق البنفسجية العميقة (Deep UV) وهذا يقلل الخلفية. والجدول التالي يوضح تأثير الأطوال الموجية على العوامل السابقة.

جدول(7): العلاقة بين الأطوال الموجية والمقطع العرضي وحساسية الكاشف والتشتت الخلفي للعينة.

الأطوال الموجية القصيرة	الأطوال الموجية الطويلة
مقطع عرضي أكبر	مقطع عرضي أصغر
تشويش الكاشف أقل	
المطياف المفرق	المطياف غير المفرق
خلفية أعلى	خلفية أقل
SNR أعلى	SNR أقل

تخفيض كثافة قدرة الليزر عند العينة
Reducing the Laser Power Density at the Sample

تحدد الشــدة النوعيــة العظمــى لضــوء رامــان بكثافــة قــدرة الليــزر المتاحة وتلف العينة النهائي. تركــيز مئــات مــن المللــى واط علــى مســاحة صغيرة من العينة يمكن أن يســبب لــها تلفــا حراريــا أو فوتوكيميائيــا. مــن الممكن فى أغلب الأحيان – بالاعتمــاد علــى بصريــات التجميــع – الحصــول على إشارة أثناء تخفيض كثافة قــدرة الليــزر بمشــاهدة مســاحة أكــبر مــن العينة(A_D). وعندما تكون قدرة الليــزر ثابتــة يكــون حــاصل الضــرب P_DA_D ثابتا عندما تــزداد A_D و تقــل P_D، وتظــل الإشــارة ثابتــة طالمــا كــانت A_D

الأكبر تشاهد بنفس القيمة $A_D\,\Omega_D$ (Ω_D تمثـــل الزاويـــة المجســـمة للتجميـــع) .
على سبيل المثال، مطياف FT رامان له فتحـــة مدخـــل كبـــيرة. ويمكـــن غالبـــا تجميع الضوء بكفاءة معقولة مـــن بقعـــة لـــيزر غـــير مركـــزة. يمكـــن وضـــع مرآة ليزر أصغر على جانب العينـــة لتســـمح بعـــدم تركـــيز اللـــيزر أو علـــى الأقل تركيز مخفف. إذا كـــانت بقعـــة اللـــيزر 1mm بـــدلا مـــن 100 µm فـــإن قدرة الليزر تقل بمعامل 100. هذا الإجراء عامـــة يســـبب فقـــدا فـــى الإشـــارة مقارنة بالحالة المركزة، لكن بمعامل أقل بكثـــير مـــن 100.

قياسات الاستقطاب Polarization Measurements

ذكرنـــا فـــى البـــاب الأول أن اللـــيزر يحـــدث اســـتقطابًا فـــى العينـــة موازيـــاً للمجال الكهربائي الساقط. فى حالـــة الذبذبـــة المتماثلـــة كليـــاً مثـــل المد التماثلي التابع (CCl_4) لرابع كلوريـــد الكربـــون يحتفـــظ ضـــوء رامـــان المشتت باستقطاب الضوء الساقط. وكنتيجة لذلـــك تكـــون الشـــدة الملحوظـــة للمد التماثلي فى CCl_4 أضعف بكثير عندما تلاحظ مـــن المحـــور y عـــن تلـــك الشدة التي تلاحظ من المحور Z. ويقال عن شـــريط رامـــان المصـــاحب لذلـــك أنه مستقطب. شريط منـــع الاســـتقطاب يظـــهر تشـــتتا واضحـــا علـــى طـــول المحاور Z ، Y، X وينتج عن الذبذبات غـــير المتماثلـــة كليـــا. إذا تـــم تســـجيل طيف رامان لمادة على طول المحـــور المـــوازى للمجـــال الكـــهربائي الســـاقط (المحور Z فى شكل 17 مثلا) وأيضـــا فـــى اتجـــاه المحـــور العمـــودي علـــى المجال الساقط (المحور Y فى شـــكل 17) يلاحـــظ أن أشـــرطة معينـــة تكـــون ضعيفة جـــدا عنـــد المشـــاهدة العمودية ويقـــال عـــن هـــذه الأشـــرطة أنـــها مستقطبة، وتكون نسبة عـــدم الاســـتقطاب (ρ) $I_\perp / I_\parallel$ للأشـــرطة المســـتقطبة صغيرة وهذه النسبة تساوى تقريبا 0.75 لأشـــرطة منـــع الاســـتقطاب.

الذبذبات التي تحتفظ بالتماثل الجزيئي (الذبذبات التي يقال عنها متماثلة كليا) تكون قيم ρ لها في المدى من 0.75-0.0 و تكون، عامة، قريبة إلي 0.0. الذبذبات غير المتماثلة كليا تكون ρ لها قريبة إلي 0.75 للسوائل و الغازات. هذه القواعد البسيطة تطبق على الجزيئات الموجهة عشوائيا، عادة السوائل و الغازات، ويصبح تأثير الاستقطاب أكثر تعقيدا للبلورات. العديد من قياسات رامان تكون ذات قيمة مفيدة في التحاليل الكيميائية:

1- الاستقطابية وسيلة لتحديد التماثل للذبذبات التي تعطى ملامح طيفية ملحوظة، وهذا لا يوجد له مثيل في طيف تحت الحمراء بتحويل فورير، وتساعد قياسات الاستقطاب على تصنيف ملامح أطياف رامان.
2- يؤثر التوجيه الجزئى غير العشوائي على الاستقطابات الملحوظة، لذلك فإن رامان يمكن أن يعطى معلومات عن هذا التوجيه Orientation. على سبيل المثال يمكن استنتاج التوجيه الجزئي Partial Orientation لسلاسل البلمر في الألياف الصناعية من أطياف رامان لأجل تحقيق ضبط صناعة الألياف بتعزيز أو تفادى توجيه معين. يوضح استقطاب التشتت من الجزيئات الممتزة على سطح التوجيه الجزيئي للممتز نسبة للسطح.
3- يمكن أن يستخدم الاستقطاب لتمييز توجيه الجزيئات الموجهة توجيها معينا من الجزيئات الموجهة عشوائيا.

2:3 مطيافية رامان المقواة Enhanced Raman Spectroscopy

من المعروف أن حساسية مطيافية رامان ضعيفة، لذا تجرى تحاليل رامان عادة على العينات المركزة إلي حدما. على أي حال، توجد طرق لتقوية إشارات رامان منها مطيافية رامان الرنين (RRS) ومطيافية

رامان المقواة بالسطح (SERS). وهذه الطـــرق تقـــوى إشـــارات رامـــان مـــن 10^4 إلى 10^6، مرة وتلك التقوية تعطى حساســـية عاليـــة.

1 -- مطيافية رامان المقواة بـــالرنين

Resonance Enhanced Raman Spectroscopy(RRS)

فى طريقـــة RRS يمتـــص الجـــزيء الفوتـــون الســـاقط، و تســـتغرق الحالة الإلكترونية الحقيقية المثارة - الناتجة عـــن هـــذا الامتصـــاص - فـــترة طويلة مقارنة بالحالة الافتراضية، وينتج عـــن ذلـــك تراكـــب أشـــكال الموجـــة التذبذبية للحالتين الأرضية و المثارة ومـــن ثـــم زيـــادة شـــدة رامـــان للأنمـــاط التذبذبية المصاحبة للحالة الإلكترونيـــة المثـــارة للكرومـوفـــور. لســـوء الحـــظ الكثير من المركبات الهامة مثل الملوثات البيئيـــة غـــير الملونـــة تمتـــص فقـــط الضوء فـــى منطقـــة الأشـــعة فـــوق البنفســـجية (UV)، لـــذا تكـــون لـــيزرات الأشعة فوق البنفسجية هي المناسبة للحصـــول علـــى تشـــتت رامـــان الرنيـــن RRS لمعظم هذه الجزيئات غير الملونـــة. وعمومـــا، تكـــون مطيافيـــة رامـــان الرنين RRS التي تســـتخدم لـــيزرات الضـــوء المرئـــي مفيـــدة جـــدا لقيـــاس التركيزات المنخفضة للجزيئات عاليـــة التلويـــن.

فـــى مطيافيـــة رامـــان تســـتخدم عـــادة لـــيزرات الضـــوء المرئـــي (الأخضر و الأحمـــر) والمنطقـــة تحـــت الحمـــراء القريبـــة. وهـــذه الأطـــوال الموجية تحت مستوى الانتقال الإلكتروني الأول لمعظـــم الجزيئـــات، كمـــا هـــو الحال فى نظرية التشـــتت. والوضـــع يتغـــير إذا كـــان الطـــول الموجـــي لخـــط إثارة الليزر فى نطاق الطيف الإلكـــتروني للجـــزيء. فـــى مثـــل هـــذه الحالـــة تزداد شدة بعض ذبذبات رامـــان النشـــطة بمعـــامل 10^2-10^4. وتقويـــة الرنيـــن هذه أو تقوية رامان الرنين يمكن أن تكـــون ذات فـــائدة كبـــيرة.

العديد من الجزيئات البيولوجية المهمة لديها انتقالات مسموحة قوية فـــى مدى الضوء المرئي. مثلا: طيف جزء الكروموفورات يقوى بـــالرنين أمـــا ذلـــك

الطيف الخاص بوسط البروتين المحيط لا يحدث له تقوية. وهذا يسمح للباحث فى مجال الكيمياء الحيوية التعرف على الكروموفور دون تداخل طيفي من الـــبروتين المحيط.

تقوية الرنين لا تبدأ عند طول موجي محدد تماما. فى الحقيقـــة نلاحـــظ تقوية فى حدود 5x-10x إذا كان ليزر الإثارة أقل فى حدود مئـــات مـــن الأعـــداد الموجية من الانتقال الإلكتروني للجزيء. وهذا ما يطلق عليه تقوية قبل الرنيـــن Pre-resonance وهذه التقوية مقيدة أيضا.

نفترض مركبًا لديه مجموعتي كروموفـــور B,A، ويظـــهر كـــل منـــهما شريطا عند υ_A & υ_B على الترتيب، وتقوى ذبذبات الكروموفور A بالرنين عندمـــا يختار υ_o (تردد الليزر) قريبا من υ_A، وتقوى ذبذبات الكروموفورB بالرنين عندمـــا يقترب υ_o من υ_B . على سبيل المثال، الهيموجلوبين Hemoglobin وســـيتوكرومز Cytochromes تظهر انتقالات π-π* لقلب البروفـــيرين Prophyrin Core فـــى المنطقة من 400-600nm وانتقالات لسلسلة الببتايد Peptide Chain تحت أقـــل من 250nm أي أنه يمكن إحداث تقوية انتقائية لقلـــب البروفـــيرين Prophyrin وسلسلة الببتايد Peptide Chain باختيار خطوط إثارة فى منـــاطق الامتصـــاص الإلكتروني لهما.

تقع ذبذبات رامان التي يحدث لأشرطتها تقويـــة رنيـــن فـــى اثنيـــن أو ثلاث مجموعـــات:

الحالـــة الأكـــثر شـــيوعا هـــي تقويـــة فرانـــك – كونـــدن، -Frank Condon، و التي تكون فيها مركبة المحـــور العمـــودي للذبذبـــة فـــى الاتجـــاه الذي يتمدد فيـــه الجـــزيء أثنـــاء الإثـــارة الإلكترونيـــة. وكلمـــا كـــان تمـــدد الجزيء على طـــول المحـــور أثنـــاء امتصاصـــه الضـــوء كبـــيرا، كلمـــا كـــان معـــامل التقويـــة أضخـــم. والمتذبذبـــات التـــي تقـــترن بحـــالتين إلكـــترونيتين متـــارتين تقـــوى أيضـــا بـــالرنين، وهـــذا مـــا يطلـــــق عليــــه Vibronic Enhancement التقوية التذبذبيـــــة.

2- مطيافية رامان المقواه بالسطح

Surface - Enhanced Raman Spectroscopy(SERS)

تلاحظ أيضا إشارات رامان المقواة جدا لأنـــواع معينـــة مـــن الجزيئـــات الممتزة على أسطح الطبقات المعدنية الخشنة. و تشتت رامان المقوى بالســـطح لا يحتاج لكي تحدث تقوية ضخمة لامتصاص مباشر للضوء بالجزيئـــات، ولكـــن بدلا من ذلك يحدث تفاعل غير مباشر للجزيء مع المجـــال الكهرومغناطيســـي الناتج عن سطح المعدن.

من الناحية العملية يجب أن تمـــتز الجزيئـــات مباشـــرة علـــى ســـطح معدني خشن، وفى كثـــير مـــن الحـــالات يطبـــق جـــهد علـــى المعـــدن لجـــذب الجزيئات من المحلـــول. وأيضـــا يجـــب أن يكـــون الطـــول الموجـــي للضـــوء مناســـبا لإثـــارة موجـــة كهرومغناطيســـية علـــى الســـطح المعدنـــي- ســـطح بلازمـــون Surface Plasmon. وهـــذا يكـــون حوالـــي 382nm لجســـيم فضـــة 5µm، ولكن يمكن أن يكـــون أعلـــى إلـــي حـــد 600nm فـــى حالـــة جســـيمات الفضة البيضاوية الأضخم. الطول الموجي للبلازمـــا يصـــل إلـــي حـــد الأحمـــر 650nm للنحاس و الذهب، الســـطحان الآخـــران اللـــذان يظـــهران SERS فـــى المنطقـــة 350-1000nm. أفضـــل شـــكل لإثـــارة رنيـــن ســـطح بلازمـــون هـــو الجسيم الصغير (أقل من 100nm) أو الســـطح المعدنـــي المخشـــن.

تشتت رامان من مركب (أو أيون) ممـــتز علـــى أو حتـــى داخـــل عـــدد قليل من الأنجستروم، سطح معدني من الممكـــن أن يكـــون أقـــوى فـــى حـــدود 10^3 إلي 10^6 مرة مـــن تشـــتته فـــى حالـــة وجـــوده فـــى محلـــول. وتشـــتت رامان المقوى بالسطح يكون الأقوى فى حالـــة إذا كـــان الســـطح فضـــة Ag. وتلاحظ التقوية أيضا علـــى الذهـــب والنحـــاس. ولكـــن عنـــد نفـــس الأطـــوال الموجية للإثارة لا تحدث تقوية ذات أهمية على أســـطح المعـــادن الأخـــرى.

وكـــان .Fleischmann, et al (1974)م أول مـــن لاحظـــوا تقويـــــة تشتت رامان على السطح للبيريدين الممـــتز علـــى ســـطح الفضـــة الـــذي تـــم تخشينه بتكرار التأكسد الكــــهروكيميائى والاخـــتزال فـــى محلـــول الكلورايـــد . قد أعزى التشتت القوى فى البدايـــة إلـــى مســـاحة الســـطح عـــالي المجهريـــة High Microscopic Area الناتج عـــن الـــدورة المتكـــررة بيـــن، AgCl و Ag وقدرة البيريدين المعروفة على امـــتزاز الفضـــة خـــلال ذرة النيـــتروجين. بعـــد ذلك Dvyne Jeanmaire and Van (1977) م لاحظـــا أن الإشـــارة قويـــة جـــدا إلي درجة أنه لا يمكن تفسيرها على أساس مســـاحة الســـطح فقـــط واقترحـــا تفسيرا أخر لهذه التقويـــة.

لقد جذبت SERS اهتمام الكثير من البـــاحثين منـــذ اكتشـــافها ســـنة 1974 ، ولكن معظم الدراسات تركـــزت أساســـا علـــى ظـــاهرة SERS نفســـها. حديثا فقط اتجهت الدراسات إلـــي التطبيقـــات التحليليـــة لـــهذه التقنيـــة. وقـــد ظهرت دراسات مفصلة عن ظـــاهرة SERS ، وظـــهرت التطبيقـــات التحليليـــة العامة فى الدوريات العلمية. قد وصفت أنواعاً مختلفـــة كثـــيرة مـــن الطبقـــات السفلية SER المستخدمة للأغـــراض التحليليـــة تشـــمل الأقطـــاب المعدنيـــة و المعادن الغروائية والطبقات المطلية بالمعـــادن مثـــل: أقـــلام الفضـــة المرســـبة على العديد من الأسطح مثـــل: ورق الترشـــيح، والزجـــاج النـــاعم. مـــن هـــذه الطبقات السفلية تحظى المعـــادن الغروائيـــة والأقطـــاب المعدنيـــة بقـــدر كبـــير من الاهتمام بسبب سهولة تحضـــير العينـــة.

يمكن تحضير الغروائيـــات المعدنيـــة بـــاختزال ملـــح المعـــدن (مثـــلا نـــترات الفضـــة) باســـتخدام مـــادة مختزلـــة مناســـبة مثـــــل: الصوديـــوم بوروهيدرايد Borohydride. ومحلول ثلاثي ســـترات الصوديـــوم يضـــاف دائمـــا لاستقرار المحلول الغروائـــــى. وتحتـــوى المحـــاليل الناتجـــة علـــى جســـيمات غروائية بمدى واسع مـــــن الأحجـــام. ولأن تقويـــة SER تعتمـــد علـــى حجـــم الجسيمات الغروائية فإن النتـــائج الجيـــدة يحصـــل عليـــها بفـــرز الجســـيمات،

والطريقة السهلة للفرز هي ترك للمحاليل الغروائيـــة تستـقر لعـدة أيـام فـي مخبار طويل وبعدئذ تجمع الأجزاء التـي تحتـوى علـى الجزيئـات المفصولـة (المفـروزة). هـذا يتـم جيـدا لغروائيـات الذهـب والفضـة لأنـها عاليـة الاستقرار، وهذه الطريقة غير مفيـدة فـي حالـة غروائيـات النحـاس التـي تتأكسد بسـرعة.

الأقطاب تحضر أصلا كطبقـات SER بالتخشـين الميكروسـكوبي فـي خليـة كهروكيميائيـة. قطـب SER يعمـل كـإلكترود شـغال Working Electrode ويخشن بدورات تأكسد واختزال متكـررة. وهـذا يتـم فـي وجـود المحلول Analyte أو خـارج المكـان (بـدون المحلـول). القطـب المخشـن خارج المكـان يوضـع بعدئـذ فـي محلـول الأنـاليت لفحصـه. والإلكـترود المخشن داخل المحلول يعطى إشـارات أفضـل.

كما فى تشكيل رامان التقليدي تضاء الأقطـاب عـادة بحزمـة اللـيزر عند 90° بالنسبة للعدسة المجمعة. وقـد تبيـن أن زاويـة الإضـاءة المثاليـة للقطب فى هذا التشكيل تكون حوالـي 60° بالنسـبة لحزمـة اللـيزر السـاقطة. ويمكن الحصـول علـى إشـارات SER ضخمـة باسـتخدام إضـاءة أماميـة للسطح؛ بـالرغم مـن أن إشـارات SER يمكـن أن تكـون ضخمـة مقارنـة بإشارات رامان العادية فإن طبقات SER غالبـا تشـتت كميـات ضخمـة مـن ضوء اللـيزر إلـي بصريـات الكاشـف. وهـذا يسـتوجب محلـلا ذا درجـة استبعاد عالية. والمحلـل الأمـامي يسـتخدم غالبـا لاسـتبعاد ضـوء تشـتت رايلـي.

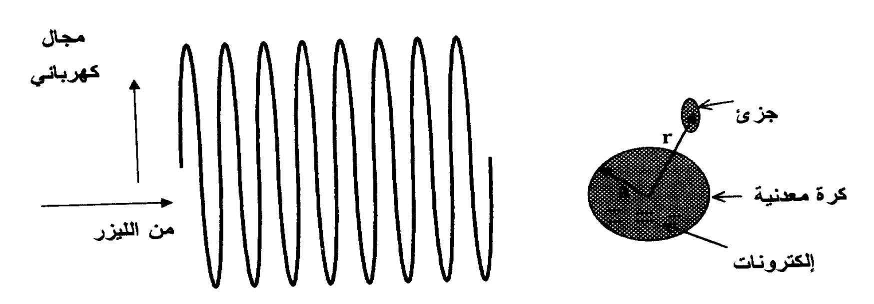
وتعزى التقوية الناتجة عـن SERS إلـي تـأثيرين يطلـق عليـهما : تقوية المجـال والتقويـة الكيميائيـة. يكـون تـأثير تقويـة المجـال دائمـا الأضخم. وتحـدث تقويـة المجـال عندمـا تتعـرض الجسـيمات المعدنيـة أو التخشينات على الأسطح المعدنية لضـوء لـيزر ذي طـول موجـي ملائـم. إذا كان المعدن يمتلك خواص ضوئية مناسـبة فـإن المجـال الكـهربائي للضـوء

الساقط يزداد عنـــد ســطح الجســيم، خصوصـــا فـــى المنـــاطق القريبـــة مـــن انحناءات السطح التي توجد علـــى الجســيمات الصغـــيرة. الزيـــادة الموضعيـــة فى المجـــال الكـــهربائي تكـــون الأعظـــم دائمـــا عنـــد الأســـطح أينمـــا توجـــد الجزيئات الممتزة. وينتج عن تقويـــة المجـــال الموضعـــي زيـــادة فـــى كثافـــة القدرة P_D ، وتكون النتيجة النهائية زيادة تشـــتت رامـــان فـــى حـــدود تقريبـــا 10^4 فى حالة الظروف المثاليـــة.

تقوية المجال تحدث لأن المجـــال الكهرومغناطيســـى الموضعـــي عنـــد سطح المعدن يتغـــير بوضـــوح عـــن المجـــال الســـاقط وذلـــك بســـبب تـــأثير المعدن، و يتحقق ذلك بوجود جسيمات رقيقـــة أو ســـطح معدنـــي خشـــن. فـــى هذه الحالة إثارة الضوء عنـــد الســـطح المعدنـــي يثـــير إلكترونـــات التوصيـــل ويولد رنيـــن بلازمـــا الســـطح Surface Plasma Resonance والـــذي يطلـــق عليه أحيانا رنين بلازمـــون. وهـــذا يتســـبب فـــى اســـتقطاب ملامـــح الســـطح المخشنة وزيادة المجال الكهرمغناطيسى فى داخل الجســـيم عنـــد الســـطح مـــن المجال المطبـــق.

وزيـــادة فـــى التوضيـــح، نفـــترض أن المجـــال الكـــهربائي للضـــوء الساقط يتفاعل مع جسيم كروى نصف قطـــره a وأنـــه يوجـــد جـــزيء علـــى مسافة r من مركز الجسيم (شـــكل 51). فـــإذا كـــان الطـــول الموجـــي أكـــبر بكثـــير مـــن الجســـيم ($\lambda > 10a$) فـــإن المجـــال الســـاقط ســـوف يســـتقطب الإلكترونات إلى أحـــد جوانـــب الجســـيم، ويـــأخذ الاســـتقطاب اتجـــاه المجـــال الساقط. وإذا كان المعـــدن ذا موصليـــة عاليـــة عنـــد الـــتردد الضوئـــي فـــإن إلكترونا ته سوف تتذبذب مع المجال ليكون ســـطح بلازمـــون ثنـــائي القطبيـــة Dipolar Surface Plasmon (DSP). واســـتقطاب الإلكـــترون الموضعـــي الناتج فى الجسيم ينتج عنه مجـــالا كـــهربائيا موضعيـــا يـــتزامن مـــع المجـــال الضوئي ولكن يمكن أن يكون أكبر منه بكثير. ويعتمـــد هـــذا المجـــال المقـــوى

على الموصلية الضوئية للمعدن والتى بدورهـا تعتمـد علـى الطـول الموجـي وعلي حجم وشكل الجسـيم.



شكل(51): يوضح استقطاب الإلكترونات بالضوء الساقط على جسيم معدني صغير جدا.

كم كبير من الأبحاث التـي أجراهـا العديـد مـن البـاحثين أدت إلـي صياغة نظرية تقويـة المجـال الكهرومغناطيسـى EM والتـي تحـدث عنـد إضـاءة جسـيمات معدنيـة صغـيرة بضـوء ذي طـول موجـي مناسـب. والخصائص التالية هي حصيلـة هـذه الأبحـاث علـى نتـائج تقويـة رامـان بالمجال الكهرومغناطيسـى.

1- تقوية المجال تكون الأقوى على المعادن ذات الانعكاسية العالية عند الأطـوال الموجية لليزر وإزاحة رامان وخصوصا Cu, Au, Ag.

2- تقوية المجال يمكن أن تزيد شدة التشتت بمعامل ~ 10^5 أو أكثر بالإضافة إلي أي تقوية كيميائية.

3- الجزيء تحت الاختبار لا يحتاج، لإظهار التشـتت المقـوى، أن يكـون فـى تلامس مباشر مع السطح.

4 - يعتمد مقدار تقوية المجال على الخواص الضوئية للمعـدن وتغيرهـا مـع الطول الموجي، على سبيل المثال، سطح الفضة Ag يظهر تقوية مجال قويـة

مع ليزرات المنطقة الوسطى من الضوء المرئي (532nm, 514.5nm)، بينمـــا الذهب والنحاس Cu, Au يظهران تقوية مجال فى المنطقة الحمراء (أطول من 600nm) فى سطح المعدن.

5- تعتمد تقوية المجال بشدة على وجود جســـيمات معدنيـــة صغـــيرة أو علـــى الأقل مناطق فى سطح المعدن ذات انحنــــاء عــــال. مقــدار التقويـــة يكـــون مهما عندما تكون الجسيمات أصغـــر بكثـــير مـــن الطـــول الموجـــي للـــيزر فى حدود عدة مئات مــــن الأنجســـتروم. حجـــم الجزيئـــات الأمثـــل يعتمـــد على المعدن والطول الموجي لليزر وأيضـــا شـــكل الجســـيم.

6 - يؤثر شكل جسيمات المعدن على مقـــدار تقويـــة المجـــال بطريقـــة تعتمـــد على كل من هوية المعدن والطـــــول الموجـــي لكـــل مـــن اللـــيزر وضـــوء إزاحة رامـــان.

التأثير الكيميـــائي:

الجزيئـــات ذات زوج الإلكترونـــات المفـــرد Lone Pair Electrons أو شـــحنات π Pi- Electrons تظـــهر SERS. هـــذا التـــأثير قـــد اكتشـــف أولا مع البيريدين Pyridine. فى التأثير الكيميائي تتكـــون رابطـــة بيـــن الجزيئـــات الممتزة والسطح تماما مثل التي تتكـــون فـــى الجزيئـــات الحـــرة، فمثـــلا فـــى حالة البيريدين يتفاعل جزيء البـــيريدين الممـــتز علـــى ســـطح الفضـــة مـــن خلال الزوج المفـــرد Lone Pair لـــذرة النيـــتروجين مكونـــا رابطـــة تناســـقية Coordinate Bond Ag-N. التـــأثير الكيميـــائي يحتـــاج مكـــان Site فـــــى الجزيء (غالبا زوج مفرد Lone Pair)، ويحـــدث أيضـــا عنـــد أمـــاكن Sites معينة على الســـطح. المركبـــات الأخـــرى التـــي تحتـــوى علـــى الأكســـجين أو النيـــتروجين مثـــل: الأميـــــن العطـــــري Aromatic Amines أو الفينـــــول Phenols تكون نشطة بشدة SERS. ويمكن ملاحظة هـــذا التـــأثير أيضـــا فـــى بعض المركبـــات مثـــل: حمـــض الكربوكســـيلك. والتـــأثير الكيميـــائي يحـــدث

اضطرابا للمدارات الجزيئيـــــة وتوزيعـــات الإلكـــترون فـــى كـــل مـــن المعـــدن والممتز ويمكن أن يعدل الخواص الضوئية للممتز مقارنـــــة بحالتـــه الحـــرة.

وتستخدم هذه المطيافية للكشف عن المواد ضئيلة التركيز ويصـــــل حـــد الكشف من بيكو مول إلي فيمتو مول Pico mole to Fimto mole. وأيضا الكشف عن الجزيئات المنفردة Single Molecules. والكشف عـــــن الجزيئـــات المفـــردة وإثبات الهوية الجزيئية والخصائص التركيبية يمثل أقصى الأهداف فى الكيميـــــاء التحليلية و الفيزياء التحليلية وله أهمية كبيرة من الناحيـــة العلمية والتجريبيـــــة فى كثير من المجالات. وقد توصل الباحثون إلي طريقــــة أخـــرى للكشـــف عـــن الجزيئات المفردة تتفوق على طريقة SERS وتســـمى Potential – Averaged, Surface - Enhanced Raman Spectroscopy (PASERS) وهذه الطـــرق تمثـــل أقصى حد للحساسية فى التحاليل الكيميائيـــةUltimate Sensitivity Limit in Chemical Analysis.

قياس طيف رامان المقوى للبيريدين على غروائى الفضة
SERS of Pyridine on Silver Colloids

تحتاج هذه التجربة إلي المواد الكيميائية التالية:

1- نترات فضة نقية (صلبة) Pure Silver Nitrate (Solid).
2- حمض السيتريك النقي (صلب) Pure Citric Acid (Solid).
3- بيريدين نقى (سائل) Pure Pyridine (Liquid).
4- محلول حمض الهيدروكلوريك HCl Solution (0.1M).
5- ماء غير مؤين أو مقطر.

مع توفير أنابيب زجاجية حجمها فى حدود 3-2ml.

خطوات العمل :

1- تحضر 250ml من محلول نترات الفضة ($1.0x10^{-3}$M).

2- يحضر 5ml من محلول حمض السيتريك ($3.4x10^{-2}M$).

{ ملحوظة: يمكن مضاعفة حجم المحاليل، الأحجام المذكورة أمثلة فقط}.

3- نغلى محلول نترات الفضة ويضاف إليه محلول حمض السيتريك.

4- يترك المحلول الغروي يغلى لمدة ساعة.

5- يحضر حوالي 10ml من محلول البيريدين (0.1M).

وأيضا حوالي 10ml من محلول HCl (0.1M).

6- نضيف البيريدين، وغروى الفضة، وحمض HCl إلى بعضها بالنسب (V.V.V)1:4:5 على الترتيب. والأحجام المضافة تكون في الحدود التي تكون محلول حجمه الكلى من 5 إلى 10ml.

7- تحضر عينة مرجعية بنفس النسب السابقة لكن نضع الماء بدلا من المحلول الغروي . بعد ذلك نبدأ فى قياس الطيف، ويلاحظ أن يكون زمن تركيز الليزر على العينة قصيرا.

3:3 معايرة الجهاز Instrument Calibration

للحصول على قراءة دقيقة للتردد أو الطول الموجي أو شدة خطوط رامان ينبغي أولا معايرة المطياف. ونذكر فيمايلى بعض الطرق المستخدمة لمعايرة التردد:

المصدر الأكثر استخداما لمعايرة التردد فى مطياف رامان هو خط انبعاث البلازما فى ليزر الغاز. عادة هذه الخطوط تستبعد باستخدام المحلل الأمامي لنتفادى طمس انتقالات رامان الضعيفة التي لها ترددات مماثلة. جدول (6) يبين خطوط البلازما الأساسية لليزرات أيون الأرجون والكريبتون وبعض من هذه الخطوط تستخدم للمعايرة. وتستخدم أيضا مصابيح التفريغ ذات الضغط المنخفض فى معايرة أجهزة رامان. وتعتبر مصابيح الأرجون والنيون من أهم المصادر التي تستخدم لمعايرة مطياف

رامان الذي يستخدم أيونـــات الأرجـــون أو الكريبتـــون كمصـــادر إثـــارة. كمـــا تســـتخدم أيضـــا خطـــوط انبعـــاث مصبـــاح الزئبـــق المفـــــرغ ذي الضغــــط المنخفـض.

المعايرة الداخلية:

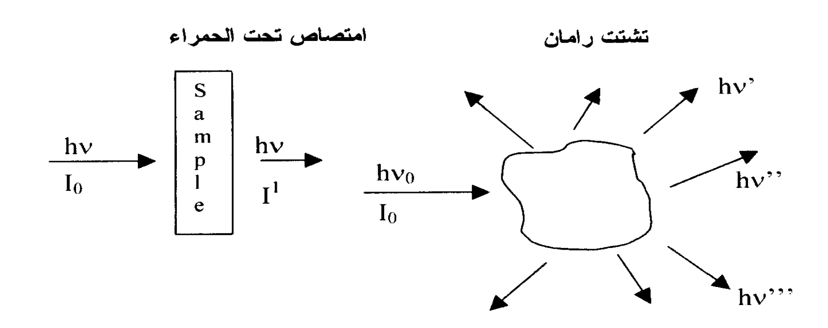
يمكن استخدام معايير داخلية Internal Standards للحصول على دقـــة فى التردد فى مدى واحد سم$^{-1}$. وهذه المعايير الداخلية يمكـــن أن تكـــون تـــردد أشرطة المذيبات أو تردد مواد خارجية مضافة إلى المادة المراد تســجيل طيفـــها بحيث لا تتفاعل معها، ويقارن بعدئذ بتردد المادة المراد قياس طيفها مـــع تـــردد المادة المضافة، وفى حالة الرغبة فى الحصول على دقة أعلى فى قياس الـــتردد فى حدود (0.5 سم$^{-1}$) يمكن استخدام الأندين Indene النقي والجـــدول(8) يبيـــن ترددات الأندين المستخدمة لمعايرة التردد، كما يستخدم أيضا رابع كلوريد الميثين Tetrachloromethane لهذا الغرض.

جدول(8): الترددات المستخدمة فى المعايرة فى طيف الأندين Indene.

التردد	الشدة النسبية
730.4 ± 0.5	97
1018.3 ± 0.5	100
1205.6 ± 0.5	67
1552.7 ± 0.5	50
1610.2 ± 0.5	47
2892.2 ±1.0	28
3054.7 ±1.0	28

4:3 مقارنة مطيافية رامان بمطيافية تحت الحمراء الوسطى والقريبة

تنشأ أطياف تحت الحمراء نتيجة الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء. وأيضا تنشأ أطياف رامان نتيجة الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء، لكن في أطياف تحت الحمراء FTIR يتم الانتقال بين مستويات الطاقة بسبب امتصاص الجزىء للأشعة الساقطة عليه، أما في حالة أطياف FTRaman يحدث الانتقال بين مستويات الطاقة نتيجة التشتت غير المرن للضوء الساقط على الجزيء، لذا نقول أطياف امتصاص تحت الحمراء وأطياف تشتت رامان. وهذا فرق جوهري بين المطيافيتين.



عندما يتشتت الضوء من الجزيء، معظم الفوتونات تتشتت تشتتاً مرنا أي أن الفوتونات المشتتة يكون لها نفس طاقة (تردد) وطول موجة الفوتونات الساقطة، وهذا التشتت يعرف باسم تشتت رايلي وهو المسئول عن زرقة السماء وماء البحر واللون الأحمر عند غروب الشمس. وجزء صغير من الضوء الساقط (فوتون من كل 10^8 فوتون) يتشتت تشتتًا غير مرن، أي أن الفوتون الساقط يتشتت بتردد يختلف عن تردد الفوتون

الساقط (بالزيادة أو النقص). والتشتت غير المرن للضوء الساقط على الجزيء يعرف بتأثير رامان. تنبأ سميكال (ألماني) Smekal بتأثير رامان سنة 1923م ولكن C. Raman أول من لاحظ هذا التأثير عام 1928م (الهند- جائزة نوبل في الفيزياء 1930م).

تظهر أطياف FTIR الذبذبات الجزيئية الأساسية، وبذلك يمكن تعيين ذبذبات أي مجموعة صغيرة من الذرات داخل الجزيء، بغض النظر عن موضعها فيه، وبالتالي التعرف على التركيب الجزيئي للمواد العضوية وغير العضوية الصلبة منها أو السائلة أو الغازية، ومتابعة التحورات التي تطرأ على خصائصها الفيزيائية أو الكيميائية نتيجة أي تفاعلات أو معاملات تتم عليها. وأيضا تظهر أطياف FTRaman الذبذبات الجزيئية الأساسية، ومنها يمكن التعرف أيضا على التركيب الجزيئى للمواد، تماما مثل: مطيافية FTIR. ومطيافية رامان تعطى نفس المعلومات التي يمكن أن تعطيها مطيافية FTIR، وكل منهما تكمل الأخرى، وتستخدم لنفس التطبيقات فى العلوم الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية والجيولوجية والبيئية والطب، ولكن لكل من مطيافية FTRaman و FTIR مميزات وعيوب.

من المهم أن نقارن بين مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء فى المنطقتين الوسطى والقريبة ومطيافية تشتت رامان من ناحية التحاليل الكيميائية. والطرق الثلاثة تستخدم فى دراسة الذبذبات الجزيئية والتعرف منها على التركيب الجزيئي للمواد. ومن المعروف أن طرق FTIR هي أقدم هذه الطرق و أكثرها تطورًا و انتشارًا.

أهم مميزات FTIR هي:

1- أشرطة الامتصاص ضيقة وواضحة المعالم، وذلك يمكن من تحديد تردد الذبذبة بدقة عالية مما يساعد على تصنيف الأشرطة للمجموعات الجزيئية

التابعة لها، ويظهر لكل مادة طيف امتصاص وحيد تنفرد به ويعتبر بصمة لها يميزها عن غيرها من المواد الأخرى. لاتوجد مادتان لهما نفس الطيف.

2- تجهيزات مطيافية FTIR فى المنطقة الوسطى متوفرة أكثر وبتكلفة أقل. ومقياس التداخل فى هذه المنطقة يتميز بدقته العالية للأطوال الموجية.

وبالرغم أن مطيافية تحت الحمراء الوسطى تستخدم على نطاق واسع فى معامل البحوث والتطبيقات إلا أن لها بعض العيوب مثل:

الأشعة تحت الحمراء فى المنطقة الوسطى لا تنفذ فى كثير من المواد البصرية، وهذا يحد من إمكانية قياس أطياف بعض المواد.

3- لا يمكن قياس أطياف العينات الصلبة داخل الأنابيب الزجاجية دون إخراجها من الأنابيب.

4- الماء يمتص الأشعة تحت الحمراء فى المنطقة الوسطى بشدة، وبناء عليه لا يمكن تسجيل أطياف المحاليل المائية إلا إذا كانت على هيئة أفلام رقيقة.

5- العينات الصلبة التي لا تذوب فى مذيب مناسب تحضر فى أقراص بروميد البوتاسيوم أو فى محلول لزج مثل: النيجول Nujol ، وهذا الإجراء يستغرق وقتا طويلا وربما يفقد العينة بعض خصائصها.

تظهر أطياف المنطقة القريبة فى المدى من 0.8-2.5μm، علما بأن أطياف المنطقة الوسطى تظهر فى المدى من 2.5-25μm، وتظهر فى المنطقة القريبة أشرطة مضاعفات الذبذبات الأساسية ومجموع ذبذبتين أساسيتين ولا يظهر فيها إلا أشرطة مضاعفات أو مجموع ذبذبات المد C-H, N-H, O-H. وهذه الأشرطة تكون عريضة وضعيفة جدا بالمقارنة بأشرطة الذبذبات الأساسية فى المنطقة الوسطى، وينتج عن ذلك فقد بعض المعلومات الطيفية. والتحاليل الكيميائية فى هذه المنطقة تحتاج إلى معايرة دقيقة. وأهم مميزاتها:

1- يمكن تسجيل أطياف المنطقة القريبـــة عـــن بعـد مـــن خـــلال كـــابلات الأليـــاف البصريـــة.. و يمكـــن أيضـــا تســـجيل أطيـــاف هـــذه المنطقـــة للعينات داخل الأنابيب الزجاجيـــة.

2 - بـــالرغم أن المـــاء يمتـــص فـــى المـــدى مـــن 1-2.5 µm إلا أن امتصاص الماء فى هذه المنطقـــة أضعـــف بكثـــير مـــن امتصاصـــه فـــى المنطقة الوسطى، لذا يستخدم هذا الامتصاص فـــى تقديـــر كميـــة المـــاء فى العينات. وعموما أطياف المنطقـــة القريبـــة فقـــيرة فـــى المعلومـــات مقارنة بأطياف المنطقة الوســـطى، وعلـــى الرغـــم مـــن ذلـــك تطـــورت تقنيات هذه المنطقـــة بســـرعة وزادت الحاجـــة إليـــها بســـبب ســـهولة تحضير العينات واستخدام الأليـــاف البصريـــة.

مطيافية رامان تجمع بين المعلومات الطيفيـــة الغزيـــرة التـــي تعطيـــها مطيافية FTIR مع ســـهولة تحضـــير العينـــات كمـــا فـــى مطيافيـــة NIR، بالإضافة الى أن رامان تتمـــيز ببعـــض الخصـــائص التـــي تنفـــرد بـــها . وفى السنوات الأخيرة جذبـــت تطبيقـــات رامـــان فـــى المجـــالات العلميـــة المختلفة انتباه البـــاحثين مـــن مختلـــف أنحـــاء العـــالم، وخصوصـــا بعـــد التقدم التقني الذي حـــدث بعـــد 1986م والـــذي ســـاهم بقـــدر كبـــير فـــى النهضة العلمية الحديثة التي نقلت هذه المطيافيـــة مـــن المعـــامل البحثيـــة إلي العالمية الحقيقيـــة. واكتشـــاف لـــيزر Nd.YAG عـــام 1986م وإدخـــال معالجات تحويل فورير كان لهما أثر كبـــير فـــى نهضـــة مطيافيـــة رامـــان، وتصميم مطيـــاف FTRaman.

أهم المميزات التي تنفرد بها مطيافية رامـــان هـــي:

1– قياس نسبة منـــع الاســـتقطاب Depolarization Ratio يعطـــى معلومـــات قيمة ومفيدة عـــن تمـــاثل الذبذبـــة الأساســـية فـــى المحـــاليل. مثـــل هـــذه

المعلومات لا يمكن الحصول عليها مــن أطيــاف تحــت الحمــراء للســوائل حيث تكون الجزيئات موجهــة عشــوائيًا.

2- يمكــن اســتخدام تــأثير رامــان الرنيــــن Resonance Raman Effect لتقوية ذبذبات مجموعة كرومو فــور معينــة فــى الجــزيء، وهــذه مــيزة خاصة بمطيافية رامان وخصوصــــًا فــى دراســة الجزيئــات البيولوجيــة الكبيرة (تقوية فــى حــدود 10^2-10^6).

3- تعطى معلومــــات عــن المجموعــات غــير القطبيــة مثــل: C-C, C=C, C≡C, P=S, S-S, C-S وتكــون شــدة خطــوط رامــان لــهذه المجموعــات قوية، وتكون مطيافيــة تحــت الحمــراء أفضــل فــى حالــة المجموعــات القطبية مثـــل N-H, O-H. وبعــض الذبذبــات الاعتياديــة فــى الجــزيء تكون تحت الحمراء نشطة وليست رامــان نشــطة وبعضــها يكــون رامــان نشطة وليست تحت الحمراء نشطة والبعض الأخر يكــون نشــطا لكــل مــن تحت الحمراء ورامان. وقـــانون الانتقــاء لتحــت الحمــراء." لكــي تكــون الذبذبة تحت الحمراء نشطة يجب أن يحدث تغير فــى عــزم ثنــائي القطــب للمجموعة المهتزة أثناء التذبذب"، أما فــى حالــة رامــان" تكــون الذبذبــة رامان نشطة عندما يحدث تغــــير فــى اســتقطابية الجــزيء". لذلــك فــإن الجزيئــات ثنائيــة الــذرة I_2, N_2, H_2 لا تمتــص ولا تبعــث أشــعة تحــت الحمراء ولكنها تظهر تشتت رامــــان .

4- متوافقة مع الماء، أي يمكن قيــاس أطيــاف المحــاليل المائيــة، والعينــات الرطبة لأن تشتت رامان بالماء ضعيــف جــدا.

5- متوافقة مع الزجاج، امتصــــاص الزجــاج لتشــتت رامــان ضعيــف لذلــك يمكن قياس العينات وهى داخل الأنـــابيب الزجاجيــة دون الحاجــة لاخــراج العينــة.

6- متوافقة مع الألياف البصرية، يمكن قياس أطيــــاف رامــان عــن بعــد دون الحاجة إلي نقل العينة إلي المطياف (عــدة مئــات مــن الأمتــار). وذلــك لا

يمكن أن يتم فى حالة FTIR لأن الزجاج يمتـــص الأشــعة تحــت الحمـــراء فى المنطقة الوســطى.

7- تحتاج إلي مساحة صغيرة فقط من العينة، حيــث إن قطــر حزمــة الليــزر يكون فـــى حــدود 1-2mm. وفـــى حالــة اســتخدام الميكروســكوب يمكــن قياس أطياف العينات الميكرونيــــة.

8 - أحدث وأهم ميزة لمطيافية رامان هى مطيافيــة رامــان المقــواة بالســطح Surface - Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

أهم عيوب FTRaman هــــي:

1 - بعض المركبات تتفلور عند تعرضــها لشــعاع الليـزر.

2 - تركيز حزمة الليزر على العينة يحدث تحللا حراريا أو فوتوكيميائيًا للعينة.

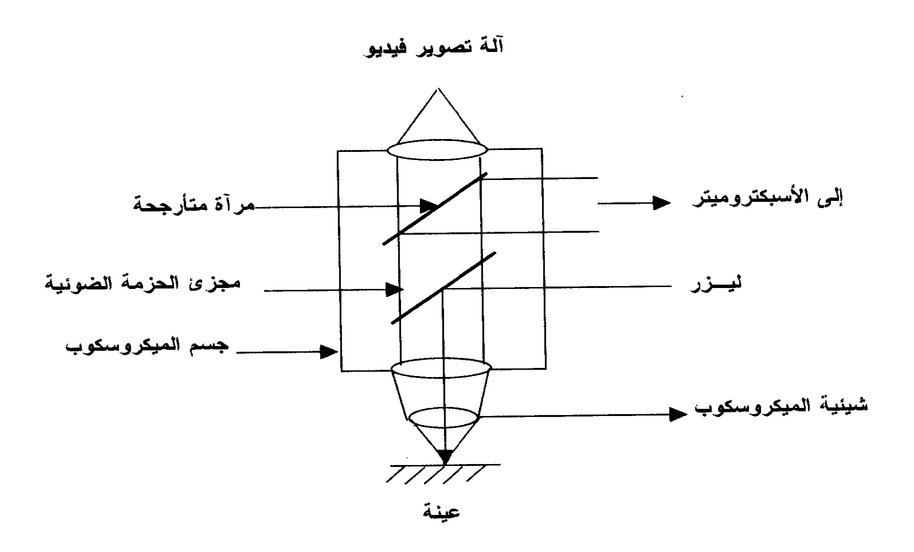
مجهرية رامان
Raman Microscopy

1:4 مقدمة:

فى السنوات الأخيرة استخدمت مجهرية رامان على نطاق واسع فى تحليل العينات الصغيرة جدا (أقل من ميكرومتر على الجوانب وبعمق عدد قليل من الميكرومترات). وأهم خطوة فى إشراك الميكروسكوب مع مطياف رامان هي توجيه حزمة الليزر على طول المحور البصري للميكروسكوب ليتحقق الوضع الهندسي °180. معظم ميكروسكوبات رامان تستخدم مجزئ الحزمة Beam splitter لإدخال الليزر إلي محور التجميع، وتستخدم العدسات الشيئية لتجميع الضوء المشتت (شكل52)، وتوجد نوعيات مختلفة من التصميمات، ولكن جميعها مبنية على أساس توجيه حزمة الليزر إلي العدسة الشيئية التي تعمل على تجميع الضوء المشتت.

أول نتائج عملية عن مجهرية رامان سجلت فى المؤتمر الدولي الرابع لأطياف رامان 1974م لمجموعتين مستقلتين. وكان نظام المجموعة الأولي (واشنطن) يتكون من مطياف ليزر رامان العادي الذي تتكون بصريا ته من شيئية ميكروسكوب، لتركيز حزمة الليزر لأسفل إلى واحد ميكرومتر وبصريات تجميع رامان، لتركيز الصورة المكبرة على شق مدخل المحلل. وبالرغم من أنه أمكن استخدام هذه المجموعة للعينات الميكرونية إلا أنه، كان هناك بعض الصعوبات فى الاستخدام

وخصوصا بالنسـبة لوضـع وترتيـب العينـات. الـتركيب الأساسـي لجـهاز المجموعة الثانية(فرنسـا) كـان يتكـون مـن ميكروسـكوب ضـوء عـادى وسـبيكترومتر المحلـل الثنـائي المـزود بمحـزوزات هولوجرافيـة مقعـرة وكاشف لتحليل النقط المنفـردة.



شكل(52): ميكروسكوب رامان.

2:4 تشغيل المجس الميكروني The micro Probe Operation

توضع العينة المـراد قياسـها علـى قـاعدة العينـة بالميكروسـكوب وتشاهد بواسطة إما ضوء أبيـض نـافذ للعينـات المنفـذة أو ضـوء أبيـض ساقط للعينات المعتمة علـى شاشـة المشـاهدة، أو بواسـطة نظـام مشـاهدة

تليفزيون الدائرة المغلقـــة. توضـــع المســـاحة المطلوبـــة للعينـــة فـــى مركـــز مجال المشاهدة وتشعع بحزمـــة الليـــزر. يوجـــه شـــعاع الليـــزر إلـــي مجـــزئ الحزمة، ينعكس جزء من هذه الحزمة إلي أســـفل بواســـطة مجـــزئ الحزمـــة و ينفذ جزء آخر خلالـــه. بعـــد نـــذ تمـــر الحزمـــة المنعكســـة خـــلال شـــيئية الميكروسكوب التي تعمل على تركيز حزمة الليـــزر علـــى بقعـــة صغـــيرة مـــن العينية، وأيضا تجمع الأشعة المشتتة مـــن العينيـــة. وتنفـــذ الأشـــعة المشـــتتة مرة أخرى مـــن المجـــزئ إلـــى كـــاميرا الفيديـــو Vedeo camera أو توجـــه بواسطة منشور قائم الزاوية أو مـــرآة متأرجحـــة Swing mirror إلـــي شـــق مدخل المحلل، ومـــن ثـــم إلـــي الكاشـــف لكشـــف إشـــارات رامـــان وتســـجيل الطيـــف.

اختيار العدسة الشيئية Objective Lens Choice

يعتمد اختيار الشيئية على نوع العينـــات تحـــت الاختبـــار. فـــإذا كـــانت العينات جسيمات ميكرونية حجمها فى حـــدود جـــزء مـــن الميكـــرون، ينبغـــي أن تكون عدسة الشـــيئية عاليـــة التكبـــير وذات فتحـــة عدديـــة كبـــيرة (NA) (تعرف الفتحـــة العدديـــة بأنـــها جيـــب نصـــف زاويـــة مخـــروط التجميـــع Numerical aperture Sine of the half-angle of the collecting cone). تجمع العدسة الشيئية ذات الفتحـــة العدديـــة الكبـــيرة الضـــوء المشـــتت علـــى زاوية مجسمة كبـــيرة أي يصـــل للكاشـــف إشـــارات رامـــان أكـــثر. الشـــيئية العادية يجب أن يكون تكبيرهـــا x 100 والفتحـــة العدديـــة 0.9(NA) أو x 150 0.95NA. إذا كان حجم العينة 5 ميكـــرون أو أكـــثر تكـــون الشـــيئية 50x أو 60x، 0.8NA مناسبة. إذا كانت العينـــة مدفونـــة داخـــل مـــادة مضيفـــة يكـــون المطلـــوب عدســـة شـــيئية ذات مســـافة تشـــغيل طويلـــة Long working

distance objective. عموما، فى حالة العينات الصغيرة أقل من واحد ميكرون حتى 5 ميكرون تكون الشيئية 150x ,0.95NA أو 0.90NA, 100x . فى حالة العينات من 5 ميكرون فأكثر تكون الشيئية 0.8NA, 60x أو 0.8NA, 50x وفى حالة العينات المدفونة فى مادة مضيفة تكون العدسة الشيئية ذات مسافة تشغيل طويلة جدا (مسافة التشغيل 8nm)، 0.55NA, 50x. فى حالة السوائل فى أنابيب زجاجية شعرية تكون الشيئية 0.45NA, 20x.

يحدد التحليل الفراغي Spatial Resolution فى عينة النقطة المنفردة Single- Point Sampling بالخصائص الضوئية للعدسة الشيئية والبصريات المرتبطة بها وكذلك انفراج الليزر. ويحدد التحليل الفراغي إما بحجم بقعة الليزر أو ببصريات التجميع، وكل منها محدد كليا بالحيود. بالنسبة لمجهرية النقطة المنفردة، حجم بقعة الليزر يحدد غالبا، التحليل الفراغي، ويصمم السبيكترومتر لتجميع الضوء من مساحة تساوى أو أكبر من حجم هذه البقعة. والاعتبارات التالية ذات قيمة عامة.

1- قطر بقعة الليزر عامل هام فى اختيار البعد البؤري للعدسة المجمعة.
2- عمق البؤرة دالة قوية أيضا للبعد البؤرى.
3- يزداد حجم البقعة وعمق البؤرة مع زيادة الطول الموجي لليزر حيث إن تأثيرات الحيود تزداد مع زيادة الطول الموجي.
4- تزداد كثافة القدرة مع قدرة الشيئية.

اختيار مجزئ الحزمة Beamsplitter Choice

مجزئ الحزمة عريض النطاق Broad band beam splitter عبارة عن مرآة نصف عاكسة على قاعدة رقيقة من السيليكا أو الزجاج. الوضع الهندسي فى الشكل (52) يستخدم هذا المجزئ ليعكس الليزر إلى العدسة الشيئية، وينفذ 50% من تشتت رامان الخلفي خلال مجزئ

الحزمة إلي شق المدخل للمحلل. والمجزئ عريض النطاق طريقة بسيطة لجمع محاور الإثارة والتجميع، ولكن أيضا يحدث فقدا واضحا للإشارة. يصل نصف ضوء الليزر فقط إلي العينة، وينعكس نصف الضوء المجمع خلفا إلي الليزر. لذلك تضعف الإشارة 75% مقارنة بالإشارة التي يجب أن تكون، علاوة على ذلك، يوضع مجزئ الحزمة مباشرة في محور التجميع مع ذلك يمكن أن يصدر عنه إشارة خلفية واضحة. التشتت غير المرن لليزر من المجزئ يمكن أن يدخل إلى السبيكترومتر وتظهر كاستضاءة عريضة النطاق أو رامان للسيليكا. يمكن تخفيض الفقد من المجزئ بوضوح باستعمال مجزئ الحزمة سمارت Smart beam splitter، وهو عبارة عن مرآة Dichroic mirror ثنائية التلوين أو عنصر بصري هيلوجرافي Holographic optical element وتعتمد انعكاسية هذه الأجهزة بشدة على الطول الموجي. ويصنع مجزئ الحزمة ليحقق انعكاسا عاليا لليزر ونفاذ يته عالية لضوء إزاحة رامان.

البديل لمجزئ الحزمة سمارت هو مرشح الرقعة الهولوجرافي عالي الانعكاسية Holographic notch filter عند الطول الموجي لليزر. وهذا المرشح يعمل على إدخال حزمة الليزر إلي محور التجميع، وحيث إن المرشح موضوع عند زاوية قائمة مع محور التجميع فإنه ينفذ جزءا من ضوء إزاحة رامان إلي السبيكترومتر. علاوة على ذلك المرشح يبعد الضوء المشتت تشتتا مرنا من العينة. إذا فإن هذا المرشح يعمل كمجزئ للحزمة وأيضا كمرشح رقعة لتقليل الضوء الشارد فى السبيكتروجراف.

3:4 ميكروسكوب رامان متحد البؤرة Confocal Raman Microscope

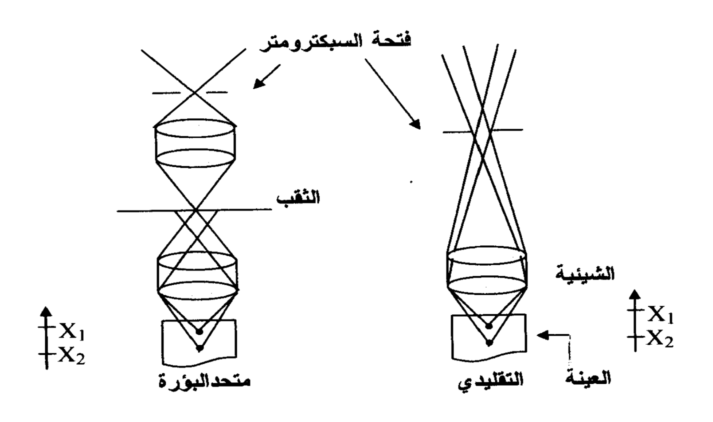
معظم ميكروسكوبات رامان تستخدم بصريات متحدة البؤرة. والفرق بين الميكروسكوب العادي و الميكروسكوب متحد البؤرة هو أن الأخير عنده فتحة إضافية Aperture يطلق عليها أحيانا الثقب Hole،

وتأثيرها هو تقليل عمق بؤرة الليزر. النظام البصري متحد البؤرة يحجز كثيرا من الضوء القادم من أعلى وأسفل المستوى البؤري الذي يتركز عليه ضوء الليزر ، يأتى الضوء المجمع إلى بؤرة عند الفتحة، فإذا كان قطر الفتحة أصغر من القطر المكبر لليزر المركز فإن معظم الضوء من أعلى أو أسفل المستوى البؤري لليزر سوف يستبعد. وأهم فوائد هذا النظام هي تحسين تحليل العمق، وبالتالي زيادة نسبة الإشارة إلى الخلفية فى طيف رامان، أيضا يحسن إلى حد ما – التحليل الفراغي الجانبي Lateral Spatial Resolution.

فى شكل (53) الضوء المشتت من العمقين x_2, x_1 للعينة موضح بالخطوط المتصلة والمقطعة. بالنسبة لشق السبيكترومتر، الضوء القادم من x_2, x_1 يمكن أن يدخل السبيكترومتر. إذا كانت النقطتان داخل الأسطوانة البؤرية لحزمة الليزر فإن الطيف سيمثل التركيب المتوسط للعينة بين x_2, x_1. تحد الفتحة فى النظام البصري متحد البؤرة من عمق العينة بحجز الضوء القادم من x_2 قبل دخوله السبيكترومتر. إذا كانت العينة متجانسة فإن فتحة النظام متحد البؤرة، سوف تقلل أيضًا الإشارة، حيث إنه يقلل طول المسار الفاعل. ولكن بالنسبة للعينة التي يتغير تركيبها مع العمق فإن ذلك يحصر عمق العينة فى منطقة أصغر من تلك التي فى حالة البصريات العادية. يعتمد تحليل العمق على قطر فتحة البصريات متحدة البؤرة.

ونظرًا لأن النظام البصري متحد البؤرة يضعف الإشارة القادمة من منطقة أفضل بؤرة للميكروسكوب فذلك يحسن نسبة الإشارة إلى الخلفية فى طيف رامان، ولكن يحجز 90% من الضوء المجمع بالعدسة الشيئية للميكروسكوب، المرشح الفراغي يخفض الشدة بنفس المقدار. استخدام الضوء المرئي يعطى ميزة أكبر منها فى حالة استخدام تحت الحمراء. واستخدام ليزرات الضوء المرئي تتيح استخدام عدسات شيئية

ذات خصائص معينة. العدسات الشيئية التي تغمر في الزيت أو الماء والتي لها فتحة عددية أكبر تعطى أمثلة على ذلك. هذه العدسات تعطى صوراً ساطعة عالية التحليل. الشيئيات المغمورة غير متوفرة لتحت الحمراء ومكلفة جدا لتحت الحمراء القريبة.



شكل(53): بصريات الميكروسكوب متحد البؤرة.

4:4 تحضير العينات Sample Preparation

توضع العينة في معظم الحالات على شريحة الميكروسكوب الزجاجية العادية Glass Microscope Slide ذلك لأن الزجاج لا يتفاعل، وتشتت رامان له ضعيف وهذا لا يحدث أي تداخل مع طيف رامان. ويستخدم أيضا (السفير الياقوت الأزرق) Sapphire (α Al_2O_3)، وبيركليس(Periclase (MgO . ويمكن الحصول على أطياف العينات العضوية

وغير العضوية ذات الحجم الميكروني على ميكروسكوب رامان. ويمكن تعريض العينات غير العضوية بقدرة من (20 mw إلى 5) عند العينة دون أي تلف. أما العينات العضوية تكون أكثر عرضة للتلف من العينات غير العضوية نتيجة لتعرضها لشعاع الليزر، لذلك تستخدم لها قدرة أقل عند العينة للحصول على أطيافها (عادة من 2.5 mw إلى 0.5). فى حالة السوائل توضع العينة فى أنبوبة شعرية من الزجاج ذات جوانب رقيقة مسطحة أو دائرية. وتستخدم عند تسجيل طيف العينة شيئية قدرتها منخفضة (20 X أو 10 X).

العينات الحساسة للحرارة Thermally Sensitive Samples

فى ميكروسكوب رامان يركز شعاع الليزر على العينة و يكون مستوى التشعيع مرتفعا (عادة 10^6 w/m^2) ، ونتيجة لذلك تتحلل المادة وخصوصا عند تعريض المادة لفترات طويلة أثناء التسجيل.

أحد طرق التغلب على هذه المشكلة هو عدم تركيز حزمة الليزر على العينة لتقليل كثافة القدرة وخصوصا فى حالة العينات الحساسة للحرارة.بالنسبة للمركبات التي تتأثر بالأشعة الساقطة ذات الطاقة العالية (المواد الحمراء مع أشعة الليزر الزرقاء) يمكن استخدام مصادر ليزر ترددها منخفض مثل: ليزرات أيون الكريبتون أو الصبغات. والطريقة الأخرى هي أن نغمس العينة فى وسط مناسب يعمل كحوض للحرارة. وأنسب سائل لهذا الغرض هو الماء حيث إن طيفه بسيط وضعيف، علاوة على خواصه الحرارية الممتازة. فى هذه الطريقة يوضع الجسيم على الشريحة الزجاجية ويغمس فى نقطة من الماء. والجسيمات الصغيرة يمكن منعها من الحركة باستخدام طبقة غروائية رقيقة. وتستخدم شيئيه خاصة بالغمس فى الماء لمشاهدة العينة وتسجيل الطيف. فى حالة

العينات الحساسة للحرارة والتي تـــذوب فـــى المـــاء يســـتخدم وســـط غمـــس عضوي لا تتفاعل معه المـــادة.

العينات الحساسة للبيئة Environmentally Sensitive Samples

توضع العينات التي تتأثر بالبيئة داخل خلية عينة مسطحة الجوانب مثـــل: الخلايا التي تستخدم فى مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. توضع داخـــل صندوق مملوء هواء جاف وتفحص العينة باستخدام شيئية تعمل علـــى مســـافة طويلة خلال جوانب الخلية.

طرق الضغط والحرارة فى ميكروسكوب رامان
Temperature and Pressure Techniques with Raman Microscope

1- قياس الحرارة Temperature Measurements

توجد قواعد لعينات الميكروسكوب المزودة بطـــرق تحكـــم فـــى ضبـــط الحرارة العالية أو المنخفضة. وكذلك التحكـــم فى المناخ وذلك لدراســـة انتقـــال أطوار المواد الصلبة تحت ظروف معينة، فى الهواء أوفى أجواء خاملـــة. وهـــذه الخلايا تستخدم فى مدى من$^{\circ}$C+100 $^{\circ}$C 196-. وتوجد خلايا تستخدم فى المـــدى من درجة حرارة الغرفة حتى 1500°C. توضع العينة على قاعدة العينـــة داخـــل الخلية و تستخدم شيئية مسافة العمل لها طويلة لمشاهدة و تسجيل طيف رامـــان عند درجات حرارة مختلفة لمتابعة الانتقالات الكيميائية المختلفة.

2- قياسات الضغط Pressure Measurements

تحتاج بعض الدراســـات إلـــى تســـجيل طيـــف رامـــان للعينـــات عنـــد ضغوط مرتفعة لمعرفة تأثير هذه الضغوط علـــى ذبذبـــات بعـــض المجموعـــات

الجزيئية. تستخدم فى هذه الدراسة خلية السندال الألماسية (DAC) Diamond Anvil Cell، توضع العينة فى DAC مع شريحة صغيرة (50 μm) من الياقوت Ruby. يستخدم الياقوت كمقياس للضغط داخل الخلية، حيث يتأثر طيف رامان له بالضغط داخل الخلية. يسجل بعدئذ طيف العينة عند نفس الضغط، يرفع الضغط بعد ذلك ويسجل طيف كل من العينة والياقوت عند كل ضغط. يستخدم المجس الميكرونى لرامان أيضا لقياس الإجهاد فى DAC .

5:4 نسب الاستقطاب Polarization ratios

تعطى دراسة خواص الاستقطاب معلومات قيمة عن نمط الذبذبة الجزيئية التي ينشأ عنها شريط رامان. المجس الميكرونى لرامان Raman Microprobe هو الأداة المثالية للحصول على قياسات الاستقطاب من البلورات المنفردة الصغيرة ومن شعيرات البلمرات المفردة وعدم التجانس فى أفلام البلمرات. على أية حال نظرا لأن التصميم البصري للمطياف الميكرونى يشتمل على مجزئ الحزمة العزلى Dielectric Beam Splitte فإن القياسات لا تكون بالدقة الكافية. لذا يجب إجراء تصحيحات لتأثيرات مجزئ الحزمة.

6:4 تصوير وتخطيط رامان Raman Imaging and Mapping

فى تصوير رامان توضع العينة على شريحة الميكروسكوب، ثم يضاء كل مجال مشاهدة الميكروسكوب بالليزر. ويتم ذلك بتدوير حزمة الليزر لتكوين حزمة مستديرة من الضوء، والتي توجه إلي مكثف مجال شيئية الميكروسكوب المظلم أي أن يكون تشعيع العينة بضوء أحادى الطول الموجي متجانسا. وينقل الميكروسكوب بعدئذ صورة العينة إلى

المحلل الذي ينتقى الطول الموجي المعنى لتصويره بواسطة آلة التصوير التليفزيونية (Television Camera) الموضوعة عند المستوى البؤري لشق الخروج. إذا كان الطول الموجي المنتقى يقابل تردد شريط رامان لمركب فى العينة، فإن الصورة الميكرونية سوف توضح توزيع هذه المركبة خلال المساحة المضاءة. والتحليل الفراغي للنظام يكون فى حدود واحد ميكرومتر. وهذا النظام يعمل جيدا للعينات جيدة التشتت لرامان، ولكن هذا النظام لا يعمل مع العينات ضعيفة التشتت لرامان. وأهم مميزات هذه الطريقة لتصوير رامان هي أن الكاشف يلاحظ المجال بالكامل فى نفس الوقت.

الطريقة الأخرى فى تصوير رامان تستخدم الحاسب فى التحكم فى الحركة المرحلية لمحرك يعمل على تحريك قاعدة العينة على الميكروسكوب بالنسبة لحزمة الليزر الثابتة. فى هذه الطريقة يتم الكشف عن أطياف رامان عند عدة مئات من المواضع على سطح العينة. ويبرمج الحاسب لتسجيل طيف الموضع الأول على العينة ويخزن الطيف على قرص، بعد ذلك تتحرك قاعدة العينة عن طريق الحاسب الى موضع آخر على العينة ويسجل الطيف لها ثم يخزن، وتكرر العملية على باقي النقط على العينة ويسجل طيف رامان ويخزن. ويمكن بهذه الطريقة الحصول على صورة على خط ذي بعد واحد أو صورة ثنائية البعد للنوعيات Species الموجودة على سطح العينة.

توجد طريقة أخرى مختلفة فيها يتم مسح العينة الثابتة بحزمة الليزر المركزة وتسجيل الطيف عند مواقع مختلفة على العينة. وتتم هذه الطريقة بنوع جديد من البصريات الناقلة موضوعة بين الميكروسكوب والسبيكترومتر. وتتكون هذه البصريات من زوج من العدسات، إحدى العدستين تركز حزمة ضوء الليزر على المستوى البؤري الخلفي للعدسة الشيئية للميكروسكوب. هذه العدسة المرتبطة بصريا بفتحة خلفية

للشيئية يمكن تحريكها فى اتجاهين متعامدين على حزمة الليزر. أي أن هذه العدسة يمكن أن تركز حزمة الليزر على أي نقطة فى مجال الميكروسكوب، ومن ثم على أي نقطة من العينية. والعدسة الثانية ترتبط ميكانيكيا بالعدسة الأولى وتوضع فى الحزمة المشتتة لكي توازن أي إزاحة فى صورة المساحة المتطورة، وتركز الحزمة المشتتة على شق المدخل للسبيكترومتر. وهذا التركيب البصري أثبت أنه مناسب لعديد من نوعيات العينات مثل: الكريوستات وخلايا الحرارة العالية أو الضغط العالي.

مجالات التطبيق Application Areas

التطبيقات الصناعية Industrial Applications

وجود شوائب فى الألياف أو أفلام البلمرات يتسبب فى تغيير مظهر و خواص هذه الألياف أو الأفلام. وتحديد هذه الشوائب يمكن من معرفة المشكلة وتصحيحها. ويستخدم مجهر رامان لتعيين هذه الشوائب والفروق الموضعية فى التبلور والتركيزات الموضعية للبلمرات المشتركة فى عمليات البلمرة.

تصنيع الدوائر الميكرونية يتضمن العديد من العمليات الكيميائية المعقدة، خلال هذه العمليات يمكن أن تؤثر الشوائب العارضة فى وظائف هذه الدوائر. الشوائب فى دوائر البلورات شبه الموصلة والدوائر المتكاملة يمكن توصيفها ومعرفة أسبابها، والتخلص منها.

تحليل الشوائب الدخيلة والرواسب فى الفقاعات الموجودة بالزجاج يمكن أن يعطى معلومات دقيقة عن عملية التكرير أو أسباب تكوين الفقاعات الغير مرغوب فيها. والتطبيقات الصناعية الأخرى تشمل

دراسات التبلــور فــى الجرانيــت وأليــاف الكربــون و المحفــزات الصناعيــة لكشف درجة النشاط التى يتم الحصول عليــها فــى تحضــير المحفــزات. وتــم أيضا قياس مستوى تركيز الطعم فى الأليـــاف البصريــة.

المجال البيولوجي و الباثولوجي Biology and Pathology

يمكن باســتخدام مجهريــة رامــان تحديــد موقــع تحجــر أو تصلــب حمض اليوريك فى الموقـــع، والجويــاتين Guanine أو يــورات الصوديــوم والبوتاســيوم و الزانتيــن (حــامض الصفراويــن Xanthene) فــى أنســـجة الأسماك، العناكب، الرخويات، أو اللافقاريـــات والحشــرات، وتراكــم مكونــات كبريتــات النحــاس الإبريــة داخــل Cytosomes of Littorina Littorea . ويمكن أيضا دراسة التمعــدن البيولوجــي فــى الأســنان، والعظــام، وتصلــب الشــرايين، و Bioprosthetic Calcification ، والتكلــس فـــى الإنســـان و الحيوان، ومعرفة تركيب حصــوات المســالك.

ويســتخدم ميكروســكوب رامــان لكشــف الأجســام الغريبـــة فـــى الأنسجة الحيوية، وقد تم تسجيل نسيج عقدة لمفاويـــة فــى حجــم 5 µm تــم الحصول عليــه بواســطة عينــة Biopsy مــن المريــض. وتعتــبر مجهريــة رامان تقنية فاعلـــة فــى دراســة خلايــا الطحــالب، وأيضــا التعــرف علــى مكونات وخصائص حصـــوات المــرارة.

التعدين والجيولوجيا Mineralogy and Geology

تستخدم مجهرية رامان فى تحليل الشوائب، سواء كانت صلبة أو ســائلة أو غازية، داخل المعادن وتفيد معرفة هذه الشوائب فــى العمليــات الجيولوجيــة والجيوكيميائية. كما يمكن تحديد الشوائب فى الأحجار الكريمــة والزجــاج غــير العضوي الشفاف دون تفتيت العينة.

أثبتت مجهرية رامـــان أنـــها أداة مفيـدة جـدا فــى تحديـد مكونـــات الصدأ على أســـطح المعـــادن. مـــن المعـــروف أن تـــآكل الســـطوح المعدنيـــة يشمل تفاعلات معقدة بين ســـــطح المـــادة و البيئـــة المحيطـــة. وتـــؤدى هـــذه التفاعلات إلي تلف أو كســـــر المعـــدن يمكـــن التوصـــل الـــى معرفـــة عمليـــة التآكل عن طريق توصيف نواتج التفـــاعل علـــى الســـطح المتـــآكل. ومـــن ثـــم يمكن فهم التفاعل بين السطح و البيئة المحيطـــــة بـــه.

سطوح التلامس الهيدروديناميكيـــة المرنـــة
Elastohydrodynamic Contacts

من أهم التطبيقات الحديثـــة لمجهريـــة رامـــان هـــو دراســـة الضغـــط الناتج عن الشحم عند سطح تلامس كـــرة الصلـــب والقـــرص الزجـــاجي. فـــى أسطح التلامس ذات الأحمال العالية يحـــدث لـــها تشـــوه مـــرن حـــول غشـــاء رقيق من الشحم. ويمكن تســـجيل طيـــف رامـــان باســـتخدام مجهريـــة رامـــان فى منطقة التلامس. ويمكن مراقبـــة هـــذا الطيـــف كدالـــة للحمـــل والســـرعة والموضع داخل منطقة التلامـــــس.

الباب الخامس

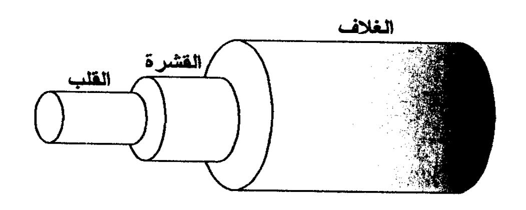
الألياف البصرية
Fiber Optics

1:5 الألياف البصرية: Fiber Optics

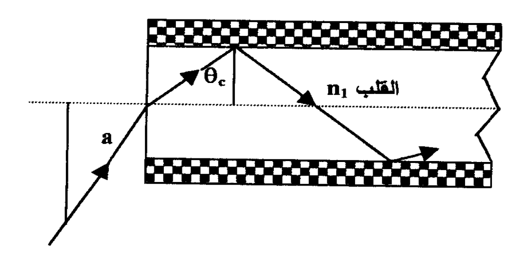
تعمل الألياف البصريـــة كموجـــهات للموجـــة، فكـــل الضـــوء الداخـــل إلى أحد طرفي الليفة يخرج من الطرف الأخـــر. تتكـــون الأليـــاف أساســا مـــن طبقتين، قلب مركزي و قشـــرة خارجيـــة تحيـــط بـــه شـــكل(54)، ويمكـــن أن يوجد العديد من الطبقات الخارجية الأخـــرى تعمـــل كدعامـــة أو حمايـــة للقلـــب والقشرة. ويصل الضوء داخل القلب بالانعكاس الكلـــى الداخلـــي عنـــد الســـطح بين القلب والقشرة (كما هو موضح بالشـــكل 55). فـــي هـــذا التمثيـــل ثنـــائي البعد ينبغي لكي يتم الانعكاس الكلى أن تكـــون زاويـــة ســـقوط الضـــوء داخـــل القلب عند سطح التلامس بين القلب والقشـــرة أكـــبر مـــن الزاويـــة الحرجـــة θ_c، وتحدد هذه الزاوية من معاملي انكسار الطبقتيـــن (n) طبقـــا لقـــانون ســـنل Snells'law

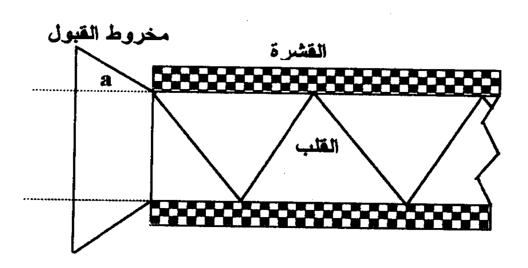
$$\theta c = \sin^{-1}(n_1/n_2)$$

عند زوايا السقوط التي تقل عن θc ينفذ جزء من الضوء إلي القشـــرة. لكي ينعكس الضوء الداخل إلي أحد نهايتي الليفة انعكاسًا كليـــًا عنـــد ســـطح التلامس بين القلب والقشرة يجب أن تكون زاوية سقوطه أقل من زاوية القبـــول Acceptance Angle (a) والتي تعرف كما يلي:



شكل(54): تركيب الألياف البصرية.





شكل(55): يبين a – الزاوية الحرجة b – زاوية القبول.

$$\text{Sin a} = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

وتوصف الألياف البصرية من قبل المستخدمين والصانعين بدلالة فتحـــة عددية Numerical Aperture NA وتساوى:

$$N\,A = \text{Sin a}$$

أو $$F/\# = 1/2 \ \sin a$$

الفتحة العددية NA هي مقياس لقدرة الليفـــة علـــى اســتقبال الضـــوء. القيـــم الأكبر من NA تدل علـــى أن الليفـــة يمكنـــها أن تقبـــل الضـــوء عنـــد زوايـــا سقوط أكـــبر (Grazing angles).

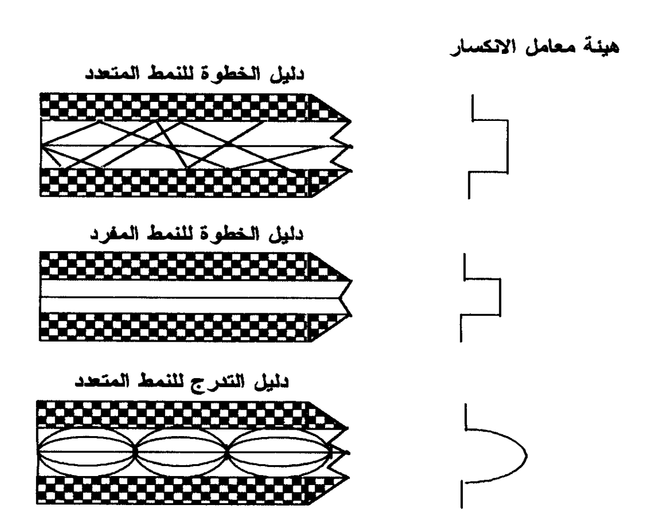
زاوية القبول، NA ، F/ # لثلاث ألياف تجارية شائعة الاستخدام موضحة بالجدول(9)

القلب	القشرة	زاوية القبول	NA	F/#
Glass	Glass	68	0.58	0.9
Silica	Polymer	32	0.27	1.9
Silica	Silica	25	0.22	2.3

الانتشار الحقيقي للضوء خلال الألياف يكون أكثر تعقيدا من ذلك المعرف بالانعكاس الكلى الداخلي باستخدام قانون ســنل. الفتحـــة العدديـــة والمتغـــيرات الأخرى المعرفة عاليه، مبنية على أساس أن شعاع الضوء يدخل الليفـــة عنـــد مركز المقطع العرضي تماما (المحور الطولي)، ويمر دائما بعد كل انعكاس مـــن سطح تلامس القلب والقشرة خلال المحور الطولي وهذه الظاهرة نادرا ما تحـدث. ويعرف مخروط القبول الحقيقي بقطر القلب كما هو مبين بالشكل (55). يمكـن أن تدخل الأشعة الليفة عند أي نقطة فى الوجه النهائي.

كثير من الأشعة عند عبورها الألياف تسلك مسارا لولبيا ويطلق عليـــها الأشعة المائلة Skew ray.

يعتمد انتشار الأمواج داخل الألياف على حجم القلب والفتحـــــة العدديـــة NA. والليفة التي تنفذ فقط شعاعا منفردا (أو نمطا) يطلق عليـــها ليفـــة النمـط المفرد (Single mode fiber) بينما تلك التي تنفذ أشعة كثيرة يطلق عليها ليفـــة متعددة النمط (Multi mode fiber) والأنواع المختلفـــة مـــن الأليـــاف موضحـــة بالشكل (56). يعرف تغير معامل الانكسار عند السطح بين القلب والقشرة بدليـــل الخطوة (Step index). الألياف التي تمتلك قلبا له دليل خطوة كبير تكون متعـــددة النمط (الأشعة تدخل عند المحور الطولي عند زوايا كثيرة). والألياف التي تمتلـــك قلبا ذا دليل خطوة صغير تستخدم لحصر النفاذية فى نمط منفرد، أي أن شــــعاعا فقط يدخل عند زاوية واحدة تماما. وتصنع أيضا الألياف متعددة النمط باســتخدام دليل تدرج (Graded index)، الذي يتكون من قلب لديه معـــامل انكســـار يتغـــير تدريجيا من المركز إلى القشرة.



شكل(56): يبين النمط الواحد والأنماط المتعددة ودليل التدرج.

أقطار القلــب للألـيــاف متعــددة النمــط تكــون فــى المــدى مــن-50 600µm، وتشـــتق اســـمها مـــن حقيقـــة أن الضـــوء يمكـــن أن يـــأخذ أحـــد المسارات العديدة الممكنة فى الليفة. المســـارات تختلــف فــى المســافة بيــن الانعكاسات الداخلية وفى زوايا الدخول فى الليفـــة. الأليــاف متعــددة النمــط لا تحتفظ باستقطاب الضوء سوى على طــول قصــير جــدا مــن الليفـــة. أقطـــار ألياف متعددة النمـــط تكـــون كبـــيرة بدرجـــة كافيـــة لتســـمح بدخـــول اللـــيزر والتشتت المجمع فى الليفة. زيادة علـــى ذلـــك أقطـــار قلـــب الأليــاف متعــددة النمط فى المدى من 250µm – 50 تكـــون مرنـــة. عندمـــا يزيـــد قطـــر القلـــب عن 300µm يزداد نصف قطر الانحنـــاء الأدنـــى لليفـــة وتصبـــح الليفـــة أقـــل مرونة دون تلـــف.

ألياف النمط المفرد Single Mode Fibers

ألياف النمط المفرد تعتمد اعتمادا قويا على الطول الموجي وتنفـــذ فقـــط مدى محدود من الأطوال الموجية. ومن جهة أخرى، الألياف متعددة النمط والتـــي ينتشر فيها مئات من الأنماط يمكن أن تستخدم على مدى واســـع مـــن الأطـــوال الموجية.

أقطار قلب ألياف النمـــط المفـــرد تكـــون صغـــيرة < 20µm وتحمـــل فقط نمط توصيلي واحد. وتحتفظ باستقطاب الضوء ولكنـــــها صعبـــة جـــدا فـــى الترتيب والاستخدام، بالرغم مـــن أن أليـــاف النمـــط المفـــرد ذات أهميـــة فـــى تطبيقات الاتصالات لكن استخداماتها فـــــى مطيافيـــة رامـــان محـــدودة لحـــالات خاصة قليلـــة.

ينتقل بعض من طاقة الضوء فى الليفة فعليـــا فـــى القشـــرة كمـــا فـــى القلب. جزء من موجة الضوء النـــــافذ خـــلال القشـــرة يطلـــق عليــه الموجـــة سريعة الـــزوال Evanescent Wave. الطاقـــة فـــى القشـــرة تكـــون نتيجـــة

للحقيقة أن الموجة التي تنعكس عند سطح تلامس القلب والقشرة تدخل بالفعل القشرة قبل أن تنحني Bent خلفا إلى القلب. ينشأ عن التداخل بين الحزمة الساقطة والمنعكسة موجة موقوفة فى القشرة Standing wave وتكون عمودية على سطح الانعكاس. الطاقة فى هذه الموجة تقل أسيا من السطح الفاصل، ولكنها تستطيع أن تتفاعل مع القشرة. هذه هى نفس الظاهرة التى تؤدى إلى طيف الانعكاس الكلى الموهن.

يتميز النفاذ خلال الألياف البصرية عادة بتوهين Attenuation الضوء الذي يعطى بدلالة ديسيبل (db) Decibels أو الامتصاصية مضروبة فى 10. التوهين يعتمد على طول الليفة. لذا يعبر عنه غالبا بوحدة الطول لكل متر db/m أو لكل كيلومتر db/km.

النفاذ فى الألياف البصرية دالة قوية للطول الموجي. معظم ألياف الاتصالات الفعالة تعمل فى المنطقة من 1100-1300nm. نفاذية الليفة تتبع قانون بير، لكن الامتصاصية يعبر عنها عادة بالديسيبل لكل كيلومتر Decibels/Km أو ديسيبل لكل متر Decibels/m.

والمعادلة التالية تربط بين الشدة الساقطة على الليفة Io و الشدة النافذة It وطول الليفة L (بالمللي متر) والتوهن αF بالديسيبل لكل متر.

$$I_t / I_o = 10^{-0.1\, \alpha F L}$$

الفقد فى الأشعة فوق البنفسجية (UV) يكون عاليا، لذلك تكون الألياف ذات الأطوال القصيرة فى حدود عدد قليل من الأمتار مناسبا من الناحية العملية، بالرغم أن ذلك يكون مكلفًا جدّا. تمتص السيليكا بقوة الأطوال الموجية أعلى من 2.5 µm ، لذلك يجب تغيير مادة القلب إلي مواد Exotic مثل: معادن القلويات والكالوجيناید Chaleogenides. وفى الوقت الحاضر هذه المواد أيضا مكلفة وتكون مفيدة فقط للأطوال القصيرة فى حدود قليل من الأمتار.

الألياف ذات الفقد المنخفض ممكنة لأطوال موجية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة شائعة الاستخدام في مطيافية رامان. مثال على ذلك قيم التوهين المقاسة لليفة 200µm عند الطول الموجي لليزر أيونات الأرجون موجودة في الجدول(10). في مدى طول الليفة 3m المناسب في الاستخدامات المعملية يكون فقد الضوء بسيطا Trivial بينما في حالة الطول 100m يكون فقد الضوء متوسطا. مجسات رامان التجارية متوفرة لنوعيات من الأطوال الموجية لليزر في المدى من 450-1064nm.

جدول(10): النفاذية في ليفة قطر القلب لها 200µm للأطوال الموجية لليزر الأرجون.

100m	3m	α_F(dB/m)	λ ميكرومتر
النفاذية			
0.66	0.988	0.018	514.5
0.72	0.990	0.014	496.0
0.72	0.990	0.014	488.0
0.63	0.986	0.020	476.5
0.62	0.985	0.021	457.9

مجسات الألياف البصرية Fiber- Optics Probes

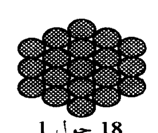
السطح بين ليفة الإثارة، ألياف التجميع و العينة يوجد عند المجس (Probe) أو رأس العينة Sampling head الموضوعة على مسافة تتراوح بين عدة أمتار إلى مئات من الأمتار، من السبيكترومتر. المجس ينبغي أن يضاعف كثيرا من وظائف بصريات العينة، مثل تركيز

الليزر- تجميع الضوء المشتت والترتيبات المصاحبة لذلك. وهناك نوعيات كثيرة من المجس ولكن جميعها تنقسم إلى نوعين: المجسات غير المرشحة Unfiltered probes وهي التي تطورت أولا ومن مميزاتها صغر حجمها ورخصها وبساطتها. على أي حال، التشتت غير المرن داخل ألياف الإثارة والتجميع تولد إشارة خلفية يصعب تفاديها فى أوضاع عملية كثيرة. المجسات المرشحة تحتوى على مرشحات بصرية موجودة فى رأس المجس للتخلص من خلفية الألياف. رأس العينة تحتوي أيضا على بصريات تركيز لإعادة تكوين الوضع الهندسي 180° عند العينة. المجسات المرشحة أطول ومعقدة أكثر من المجسات غير المرشحة ولكنها أكثر فائدة فى تطبيقات عديدة.

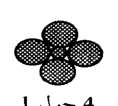
مجسات الألياف البصرية لرامان غير المرشحة

Unfiltered Fiber- Optics Probes

كان أول مثال على نقل ضوء الإثارة وضوء التشتت فى مطيافية رامان عام 1983م ثم تطورت التصميمات الأولية كثيرا وأصبحت تعرف بهندسة المجس المتوازية أو n حول واحد Parallel or n - around – 1 probe geometries . يمكن غمس المجس فى السوائل أو بالقرب من العينات الصلبة. الليفة المركزية تحمل ضوء الليزر إلي العينة، والألياف المجمعة المحيطة تجمع ضوء التشتت الخلفي وتعيده إلي السبيكترومتر. إذا كانت كل الألياف لها نفس القطر فإن ترتيبات الحزم 6 – حول 1–، 18– حول 1–، 36 – حول– 1، تعطى أقصى كثافة تحزيم للقطر الكلى (الشكل يبين n – حول 1–)





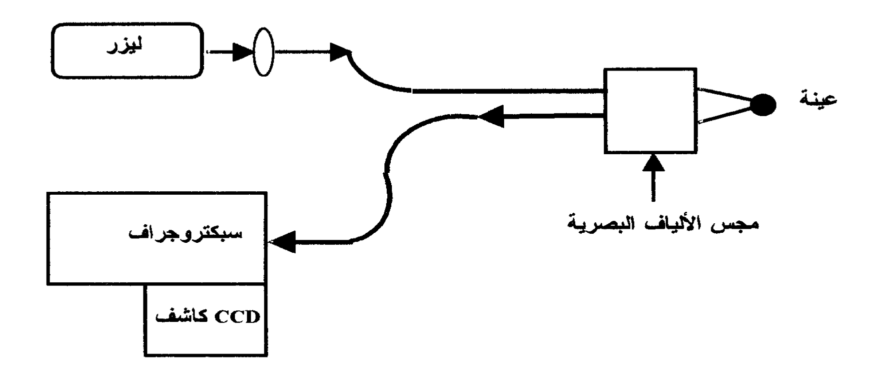


المشكلة التي تواجه استخدام الألياف البصرية لعينات رامان هي الخلفية التي تتولد من التشتت غير المرن داخل الليفة. السيليكا المستخدمة فى الألياف البصرية ليست كلها قوية التشتت لرامان، لكن يمكن أن يكون المسار طويلا جدا. كثير من تشتت الليفة يحدث داخل NA لها، لذلك فهو يرجع إلى السبيكترومتر مؤديا إلى مسار طويل فعال. طيف السيليكا عريض ويوجد فى منطقة طيف رامان بشدات مختلفة.

مجسات الألياف البصرية لرامان المرشحة

Filtered – Fiber Optics Raman - Probes

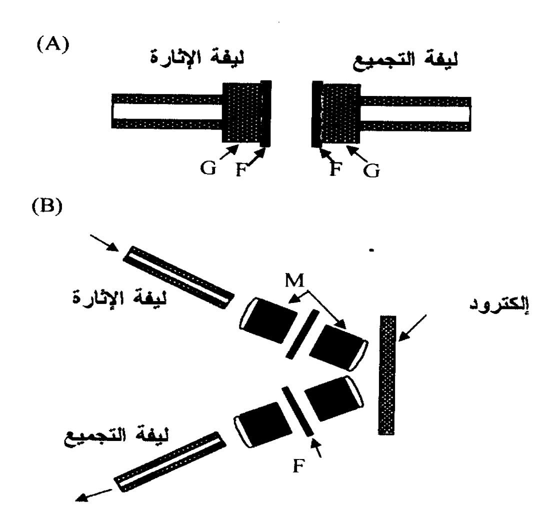
ينقسم تجميع المرشحات، الألياف البصرية وبصريات العينة إلى نوعين، تشمل إما مرشحات فى الخط أو رءوس المجس المتكاملة. تصميمات المرشح فى الخط تشبه المجسات غير المرشحة، لكن مع إضافة مرشحات نطاق مرور ومرشحات نطاق استبعاد إلى الألياف بالقرب من أو عند موضع العينة. رءوس المجس تشبه دائما وضع العينة الهندسي 180°. وتستخدم الألياف لتوصيل الضوء من الليزر لرأس المجس ومن الرأس إلي السبيكترومتر. الشكل (57) يوضح توصيل الألياف البصرية بالسبيكترومتر والعينة.



شكل(57): يوضح توصيل الألياف البصرية بالسبيكترومتر والعينة.

المجسات المرشحة فى الخط Inline Filtered Probes

يوضح شكل (57) التصميم الملائم للمجس المرشح فى الخط بوضعين مختلفين للعينة. توضع عدسات دليل تدرج صغيرة Miniature Graded (GRIN)Lenses عند نهاية كل ليفة لتجميع الضوء، كما تستخدم مرشحات بصرية عند نهاية كل عدسة (GRIN)



شكل(58): يبين الوضعين المختلفين للمجس المرشح فى الخط G عدسة F مرشح GRIN ، M شيئية ميكروسكوب.

لاستبعاد انبعاثات الخلفية التي تنشأ عند مصدر الليزر (انبعاث البلازما) أو فـــى الألياف البصرية. وهذا التشكيل الهندسي يتميز بكفاءة تجميع عاليـــة. وتعطـى المرشحات المجس استبعادا ممتازا أيضا.

يستبعد انبعاث البلازما من مصــدر الليـزر انبعـاث الخلفيـة لليفـة، وتفلور العدسة بواسطة مرشح نطـاق مـرور موضـوع بعـد عدسـة الإثـارة مباشرة شـكل (A). ويمنـع ضـوء الليـزر مـن دخـول بصريـات التجميـع بواسطة مرشح مرور طويل موضوع قبـل عدسـة التجميـع مباشـرة. هـذا يمنع توليد رامـان أو تفلـور فـى البصريـات المجمعـة والليفـة. ويسـتخدم الترتيب B فى الشكل على وجه الخصوص فى حالـة العينـات المعتمـة. كمـا يمكن استخدامه فى قياسات SER على سـطح الإلكـترود.

يؤدى الترشيح فى الخط إلى تخفيض الخلفية لليفة ممـــا يســاعد علــى ملاحظة التشتت الضعيف لليفة طولها 100 متر. وبما أن المرشحات والعدســات المدرجة (GRIN) صغيرة (أقل من 5mm فى القطر) فإنها لا تزيد الحجم الكلــى للمجس. البديل لنظام الترتيب فى الخط يستخدم الألياف نفسها كمرشحات. تصنــع ألياف تحتوى على أكاسيد الأرض النادرة Rare-earth Oxides، لتمتــص مــدى معين من الأطوال الموجية. على سبيل المثال: يمكن استخدام الطول القصير مــن هذه الألياف (عدة سنتيمترات) لإضعاف ضوء الليزر قبل الانتقـــال بيــن العينــة والسبيكترومتر أي تخفيض خلفية الليفة فى ليفة التجميع. هذا التصميم يتفـــادى الفقد المزدوج فى عدسات مدرجة (GRIN) والمرشحات، ويحتفظ بقطر صغـــير لحزمة الألياف.

وقد تم تحسين هذا التصميم فى عام 1992م. بترشـــيح أليـــاف الإثـــارة وألياف التجميع بواسطة مرشحات مرورBp ومرشحات استبعاد BR كمـــا ذكــر عاليه، لكن يشترك محور ضوء الليزر المرشح مع محور التجميـــع بواســـطة مرآة ثنائية. المرآة تنفذ ضوء الليزر لكن تعكس ضوء إزاحة رامان أي توجهـــه إلي ليفة التجميع. هذا التشــكيل له عدة مميزات هامـــة أكــثر مــن تصميمــات الترشيح فى الخط أو غير المرشحة.

معظم رءوس مجسات الألياف شـــائعة الاســتخدام حاليــا تتحــد فيــها محاور الإثارة والتجميـــع لتكويــن وضـــع العينـــة الهندســي متحــد المحــور 180^o. ويجب أخذ بعض المعـــايير الهامـــة فـــى الاعتبـــار عنـــد تقديـــر رءوس مجســات الأليـــاف البصريـــة، مثــل: الحجـــم الطبيعـــي، والاســتقرار البيئـــي (الحرارة- الرطوبة...لـــخ)، ومســافة التشــغيل بيــن رأس المجــس والعينــة والأطوال الموجية لليزر والحساسية لنـــوع العينـــة المعنيـــة.

ويقدر معيار الحساسية مع العينات المطلوبة من المستخدم، حيث تؤثــر خواص العينة كثيرا على الإشارة. من الأفضل عمليا مقارنـــة المجســات بدلالـــة الإشارة لكل وحدة من قدرة الليزر والزمن المستخدم (الإلكترونات لكل مللـــي واط

لكل ثانية ($e^{-}\ mw^{-1}\ sec^{-1}$) لأي عينة معطاة. من الممكن عادة إرسال عينات معينة لصناع الجهاز لاختبارها برعوس مجساتهم والاسبيكترومترات، من المهم أن نعرف قدرة الليزر والزمن الذى يستخدمه المصنع عند عمل هذه المقارنات.

مميزات استخدام الألياف البصرية

العديد من مميزات الألياف البصرية كان معروفًا من قبل معرفة (CCDS) ومطياف رامان بتحويل فورير وليزرات الدايود، وإدخال الألياف البصرية فى مطيافية رامان ساهم بجزء كبير في تطوير هذه المطيافية. ونذكر فيما يلى بعض مميزات لاستخدام الألياف البصرية فى مطيافية رامان.

1 – التحليل عن بعد:

يمكن قياس أطياف رامان في البيئة غير الملائمة لحالة المطياف أي البيئة التي يمكن أن تضر المطياف مثل: العينات المشعة أو السامة أو الحارقة أو القابلة للاحتراق أو الاشتعال والانفجار. وهذه العينات يمكن قياس طيف رامان وهى بعيدة عن الجهاز حتى 300 متر وأيضا قياس أطياف العينات الموجودة في درجة حرارة عالية أو عند ضغط مرتفع، ولكن نأخذ في الاعتبار أن الإثارة تضعف عند انتقالها في الكابلات الطويلة.

2 – فحص ومراقبة الأنظمة البيولوجية الحية.

3 – التحكم في العمليات الكيميائية.



الباب السادس

التطبيقات
Applications

1:6 مقدمة

تغطى تطبيقات مطيافية رامـــان الوصفيــة والكميــة مســاحة واســعة من المجالات فى العلـــوم الفيزيائيـــة، الكيميائيـــة، الجيولوجيـــة، البيولوجيـــة، الطبيـــة والبيئيـــة، حيـــث تســـتخدم مطيافيـــة رامـــان فـــى التعـــرف علـــى المجموعات الجزيئية الكيميائية، كـــل مجموعـــة صغـــيرة جـــدا مـــن الـــذرات داخل الجزىء لها ترددات خاصة بها، تعـــرف بـــترددات المجموعـــة، تميزهـــا عن غيرها من المجموعات الأخرى بغض النظر عـــن موقعـــها فـــى الجـــزيء. وتســـتخدم أيضـــا مطيافيـــة رامـــان، عـــادة بالاشـــتراك مـــع مطيافيـــة تحـــت الحمراء، لتعيين تماثل المجموعـــات الكيميائيـــة التـــي تظـــهر تشـــتت رامـــان وكذلك تصنيف الأعداد الموجيـــة للأنمـــاط التذبذبيـــة التابعـــة لـــها. ويســـاعد تصنيف الذبذبات فى الحصول على معلومات كميـــة عـــن القـــوى بيـــن أو فـــى الجزيئـــــات Intermolecular & Intramolecular Forces وحســـــاب خصائص الديناميكـــا الحراريـــة. ويعتمـــد عـــدد كبـــير مـــن التطبيقـــات علـــى استخدام شدة ذبذبات رامان لقياس تركيز المجموعـــات التـــي تشـــتت رامـــان. وتوجد تطبيقات أخرى تستخدم التغير فـــى العـــدد الموجـــي، والشـــدة وملامـــح شـــريط رامـــان فـــى دراســـة تـــأثير الحـــرارة والضغـــط علـــى المجموعـــات الجزيئيـــة.

مطيافية رامان أداة فاعلة فـــى دراســـة تذبذبـــات وتحركـــات الـــذرات فى البلـــورات.

تعطى مطيافية رامـــان معلومـــات أكـــثر مـــن مطيافيـــة IR بالنســـبة للمجموعـــات $-C \equiv C-$, $-N{=}N-$, $>C{=}C<$. وإذا كـــان وضـــع هـــذه المجموعات فى أي جزيء متماثلا، فسوف تكـــون شـــدة ذبذباتـــها مـــن نـــوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمـــراء نشـــطة.

تظهر أطياف رامان ترددات الذبذبـــات الجزيئيـــة التـــي توجـــد نتيجـــة الفرق بين تردد الضوء الساقط والضوء المشـــتت. تتناســـب شـــدة امتصـــاص شريط تحت الحمراء مع مربع مشتقة عـــزم ثنـــائي القطـــب بالنســـبة للمســـافة بين الذرات (مربع معدل تغير عزم ثنائي القطب مـــع المســـافة بيـــن الـــذرات)، بينما تتناسب شدة خطوط رامان مع مربـــع مشـــتقة الاســـتقطابية الجزيئيـــة بالنسبة للمسافة بين النـــوى أي أن :

$$I_R \approx [d\alpha \backslash dq]^2_{q=qo}$$

ويظهر للجزيء طيف رامان عندما ينتج عـــن التفـــاعل بينـــه وبيـــن الضـــوء الساقط عليه تغيرا فى الاستقطابية. ويستنتج مـــن ذلـــك أن الجزيئـــات ثنائيـــة الذرة المتجانسة $[H_2, O_2, N_2]$ التـــي لا يظـــهر لـــها طيـــف تحـــت الحمـــراء تكون رامـــان نشـــطة إذ أن $d\alpha \backslash dq \neq 0$. ويختلـــف طيـــف IR عـــن طيـــف رامان لأن تغير مشتقة الاستقطابية يختلف عن تغـــير مشـــتقة ثنـــائي القطـــب. وبصرف النظر عن التردد والشدة فـــإن أهـــم خصـــائص أطيـــاف رامـــان هـــى نسب منع الاستقطاب لخطوط رامـــان.

ونسب منع الاســـتقطاب ρ تتغـــير فـــى المـــدى $0 \leq \rho \leq 1$ ونســـبة منـــع الاستقطاب تتأثر بعدة عوامل مثـــل: انفـــراج الضـــوء الســـاقط وأيضـــا تـــأثير استقطاب العنـــاصر البصريـــة للمطيـــاف... إلـــخ. ونســـبة منـــع الاســـتقطاب تعكس خاصية توزيـــع كثافـــة الإلكـــترون، وتـــأثير تبـــادل الرابطـــة الزوجيـــة Conjugation Effect فى الجزيئـــات العضويـــة.

وتعطـــى مقارنـــة أطيـــاف IR و رامـــان معلومـــات عــــــن تمـــــاثل الجزيئات. فمثلا فـــى الإيثيليـــن Ethylene، ذبذبـــات المـــد للرابطـــة الزوجيـــة متماثلة لذا لايظهر لهذه الذبذبة أى امتصـــــاص فـــى طيـــف IR ، وفـــى نفـــس الوقت تظهر هذه الذبذبة فى طيف رامـــان وهـــذا يعنـــى أن الـــتركيب الجزيئـــي متماثل. يظهر فى طيف رامان خط قوى تابع لذبذبـــة المـــد للرابطـــة الزوجيـــة فـــى Tetrachloro ethylene رابـــع كلوريـــد الإيثيليـــن ($\upsilon C = C\ 1570cm^{-1}$) ولا يظهر فى طيف IR ، وتظهر لذبذبة الرابطـــة الزوجيـــة الأقـــل تمـــاثلا فـــى السيكلوهيكســـين Cyclohexene($\upsilon C = C\ 1658cm^{-1}$) شـــريط ضعيـــف فـــى طيف IR وخط قوى إلي حدمـــا فـــى طيـــف رامـــان. تـــرددات رامـــان وتحـــت الحمراء لنفس الذبذبـــة [υNO_2 ، $\upsilon C = C$] لا تكـــون بـــالضرورة متشـــابهة Identical بسبب الخواص النوعيـــة للطريقتيـــن.

وتكون الذبذبات المتماثلة مثـــل: ذبذبـــة المـــد الأســـيتيلينية C – C، وذبذبة المد -S-S- عادة قوية فى طيف رامـــان ولا تظـــهر فـــي طيـــف تحـــت الحمراء، والذبذبات غير المتماثلـــة مثـــل: C = O, C - H فـــي الألدهـــايدات تظهر قوية فى طيف تحت الحمراء وضعيفة فـــي طيـــف رامـــان.

ويستخدم تأثير رامـــان الرنيـــن Resonance Raman Effect لتقويـــة ذبذبات مجموعة كروموفور معينـــة فـــي الجـــزيء، وهـــذه خاصيـــة خاصـــة تتميز بها مطيافيـــة رامـــان وخصوصـــا فـــي دراســـة الجزيئـــات البيولوجيـــة الكبيرة (تقويـــة فـــى حـــدود 10^2-10^6). وتعتـــبر مطيافيـــة رامـــان المقـــواة بالســـطح Surface – Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) مـــن أحدث وأهم خصائص هذه المطيافيـــة.

2:6 ترددات المجموعة Group Frequencies

ترددات ذبذبات المد الهيدروجينية X-H Stretching Vibrations

جميع الترددات التي تظهر في المنطقة $2550\text{-}3700cm^{-1}$ تصنف للرابطة بين ذرة الهيدروجين وأي ذرة أخرى مثل: S,C,N,O. وبالرغم من أن هذه الرابطة أحادية إلا أن الذبذبات المصاحبة لها تظهر عند أعلى الترددات في طيف المنطقة الوسطى. ويعتمد تردد ذبذبة المد على تعدد الروابط بين الذرات،فكلما زاد عدد الروابط زاد ثابت القوة، وزاد تبعا لذلك تردد الذبذبة. ولكن تلاحظ أشرطة ذبذبات المد الهيدروجينية عند أعداد موجية أعلى من تلك التابعة لترددات ذبذبات المد للروابط الثلاثية والثنائية، والسبب في ذلك هو أن ذرة الهيدروجين هي أخف الذرات؛ لذا فهي تتذبذب بأقصى قوة، علاوة على أنها أحادية التكافؤ.

وطبقا لقوانين الانتقاء تظهر أشرطة المد O-H المترابطة في طيف تحت الحمراء قوية وعريضة بينما تظهر خطوط رامان لهذه المجموعة ضعيفة في نفس المنطقة من الأعداد الموجية. وينطبق ذلك أيضا على مجموعة N-H المترابطة.أي تظهر الأشرطة تحت الحمراء لها قوية (في المنطقة من $3500\text{-}3300cm^{-1}$) وتظهر خطوط رامان متوسطة أو ضعيفة الشدة.

وتظهر خطوط رامان لمجموعة CH قوية في المنطقة$3300\text{-}2700cm^{-1}$. ويظهر للمجاميع CH3,CH2 خطان أو ثلاثة خطوط في المنطقة $2970\text{-}2850cm^{-1}$. ولكل من هاتين المجموعتين ترددات مد تماثلية ولا تماثلية. وتوجد خطوط رامان لمجموعة C-H= غير المشبعة، أي التي تكون فيها ذرة الهيدروجين متصلة بذرة كربون في حلقة عطرية أو أليفين Aromatic or Olefin أو أسيتيلين Acetylene في المنطقة $3300\text{-}3000cm^{-1}$.

ويظهر خط رامان للمجموعة S - H فى المنطقة مـــن $2590-2560cm^{-1}$ وتكون شدة هذا الخط قوية فى طيف رامان بينما يظهر شـــريط تحـــت الحمـــراء ضعيفا.

ذبذبات المد للرابطة الثلاثية Triple Bond Stretching Vibration

تنشأ أعلى الترددات عن تذبـــذب المجموعـــات ذات الرابطـــة الثلاثيـــة حيث إن: كلما زاد عـــدد الروابـــط بيـــن ذرات المجموعـــة المـــهتزة زاد ثـــابت القوة، وزاد تبعا لذلك تردد ذبذبة المجموعـــة؛ لـــذا نتوقـــع أن تظـــهر خطـــوط ذبذبات المد C≡X في المنطقـــة $2260-2100cm^{-1}$. والتغـــير فـــى اســـتقطابية هذه المجموعات يكون كبيرا؛ لـــذا تظـــهر هـــذه الخطـــوط قويـــة فـــى طيـــف رامان. وتظـــهر خطـــوط C≡N فـــى المنطقـــة $2250-2230cm^{-1}$ وتكـــون شـــدة خطوط هذه المجموعة أقوى من شدة أشـــرطة امتصاصـــها فـــى طيـــف تحـــت الحمـــراء. وتظـــهر خطـــوط المجموعـــة -C≡C- فـى المـدى $2250-2100cm^{-1}$، وبالرغم من أن خطوط هذه المجموعة تظـــهر قويـــة فـــى طيـــف رامـــان إلا أن أشرطة امتصاصها لا تظهر فى طيف تحـــت الحمـــراء.

ترددات ذبذبات المد للروابط الزوجية
Double Bond Vibrational Stretching Frequencies

توجد ترددات ذبذبات المد للمجموعات ذات الروابط الزوجية فى المـــدى $2000-1600cm^{-1}$.

C = C

تظهر خطوط هذه المجموعة قوية أو متوسطة الشدة فى طيـــف رامـــان ولكن أشرطة امتصاصها تكون دائما ضعيفة ولا تظهر فى بعض الحالات فى طيف تحت الحمراء. وتظهر خطوط هذه المجموعة فى المنطقة $1700-1575cm^{-1}$، فمثلا تظهر خطوط الألكينات (Alkene) C = C فى المدى $1675-1600cm^{-1}$ وتكون قوية

أو متوسطة الشدة؛ بينما تظهر خطوط C=C العطرية فى المـدى $1620\text{-}1580cm^{-1}$ وأيضا تكون شدة الخطوط قوية إلي متوسطة وبسبب الخواص التماثلية أو عـزم ثنائي القطب يلاحظ اختفاء أشرطة امتصاص هذه المجموعة أو ظـهور أشـرطة ضعيفة فى طيف تحت الحمراء. وجدول(13) يوضح بعض الأمثلة لترددات C=C فى طيف رامان.

C =O

تظهر خطوط رامان لمجموعة C=O عنـد الـترددات $1870\text{-}1630cm^{-1}$، وتكون شدة هذه الخطوط ضعيفة أو متوسطة؛ علما بأن أشرطة امتصاص هـذه المجموعة تظهر قوية فى طيف تحت الحمراء، ويرجع ذلـك لقـاعدة الانتقـاء. وترددات ذبذبات مجموعة C=O تتأثر بنوع المجموعات الذرية المتصلـة بـذرة الكربون. وعلى ذلك يمكن تمييز ترددات ذبذبـات الإسـتر Esters والكيتـون، و الألدهيد.... إلخ، فمثلا تظهر خطوط أستر فى المدى $1755\text{-}1715cm^{-1}$ وخطـوط الكيتون فى المدى $1725\text{-}1700cm^{-1}$ بينما تظهر خطوط الألدهـايد فـى المـدى $1740\text{-}1790cm^{-1}$ والأميد $1686\text{-}1630cm^{-1}$. والجدول(16) المرفق يوضح تـرددات ذبذبات هذه المجموعة.

C=N

تظهر خطوط هذه المجموعة قويـة فـى طيـف رامـان بينمـا تظـهر أشرطة امتصاصـها فـى طيـف تحـت الحمـراء متوسـطة الشـدة. وتوجـد الترددات فـى المـدى $1680\text{-}1610cm^{-1}$. والجـدول(17) يبيـن تـرددات هـذه المجموعة فى المركبات المختلفـة.

N=N

تظهــر خطــوط متوســطة الشـــدة فـــى طيـــف رامـــان للمجموعـــة (N=N)υ ولا يظــهر لـــهذه المجموعـــة أي امتصـــاص فـــى طيــف تحـــت الحمـــراء، وفـــى حالـــة الإحـــلال الأليفـــاتى Aliphatic Substitution تظـــهر الخطوط عند الترددات فـــى المـــدى $1580\text{-}1550cm^{-1}$ أمـــا فـــى حالـــة الإحـــلال الأروماتى تظهر الخطوط فـــى مـــدى الـــترددات $1440\text{-}1410cm^{-1}$.

N=O

توجد خطـــوط المـــد ألا تماثليـــة $\upsilon_a[(C\text{-})NO_2]$ فـــى مـــدى الـــترددات $1590\text{-}1530cm^{-1}$ وتكـــون خطـــوط رامـــان متوســـطة الشـــدة؛ بينمـــا تكـــــون أشـــرطة تحـــت الحمـــراء قويـــة. وتظـــهر خطـــوط $\upsilon_s[(C\text{-})NO_2]$ فـــى مـــدى الترددات من $1380\text{-}1340cm^{-1}$ وتظهر الخطوط قويـــة جـــدا فـــى طيـــف رامـــان وتظهر أشرطة تحت الحمراء متوسطة الشـــدة. الجـــدول (17) يبيـــن تـــرددات NO_2 فى بعض المركبـــات.

ترددات ذبذبات الرابطة الأحادية

Single Bond Vibrational Frequencies

1 - ترددات ذبذبة المد

C - O

تظهر خطوط ترددات ذبذبات المد υ_a (C-O-C) اللا تماثلية فى المدى من $1150\text{-}1060cm^{-1}$ وتكون ضعيفة فى طيف رامـــــان وقويـــة فـــى طيـــف تحـــت الحمراء، بينما تظهر ترددات ذبذبات المـــد التماثلية υ_s (C-O-C) فى المدى مـــن $970\text{-}800cm^{-1}$، وتكون خطوط رامان قوية أو متوسطة الشدة وتكون أشرطة تحت الحمراء ضعيفة أو فى بعض الحالات لا تظهر.

C-C

تظهر ترددات ذبذبات المـــد C-C فـــى المنطقـــة مـــن $1100\text{-}1040cm^{-1}$ ويظهر لها خطوط قوية فى طيف رامان ولا يظهر لـــها امتصـــاص فـــى طيـــف تحت الحمـــراء.

2 – ترددات ذبذبة الانحناء للروابـــط الأحاديـــة

N-H

يقع تـــردد الانحنـــاء $\delta(NH_2)$ فـــى المـــدى $1650\text{-}1490cm^{-1}$ ويكـــون شريط خط رامان ضعيفًا بينما يكون شريط تحت الحمـــــراء متوســـط الشـــدة.

C-H

تقـــع خطـــوط $\delta_5(CH_2)$، $\delta_a(CH_3)$ فـــــى المنطقـــــة $1470\text{-}1400cm^{-1}$ وشدة هذه الخطوط تكون متوسطة فـــى طيـــف رامـــان وأيضـــا طيـــف تحـــت الحمراء، ويظـــهر خـــط $\delta_s(CH_3)$ عنـــد $1380cm^{-1}$ ، وشـــدة هـــذا الخـــط فـــى طيف رامان تكون متوسطة أو ضعيفة بينمـــا تكـــون شـــدة شـــريط امتصـــاص تحت الحمراء قوية أو متوســـطة.

C - C

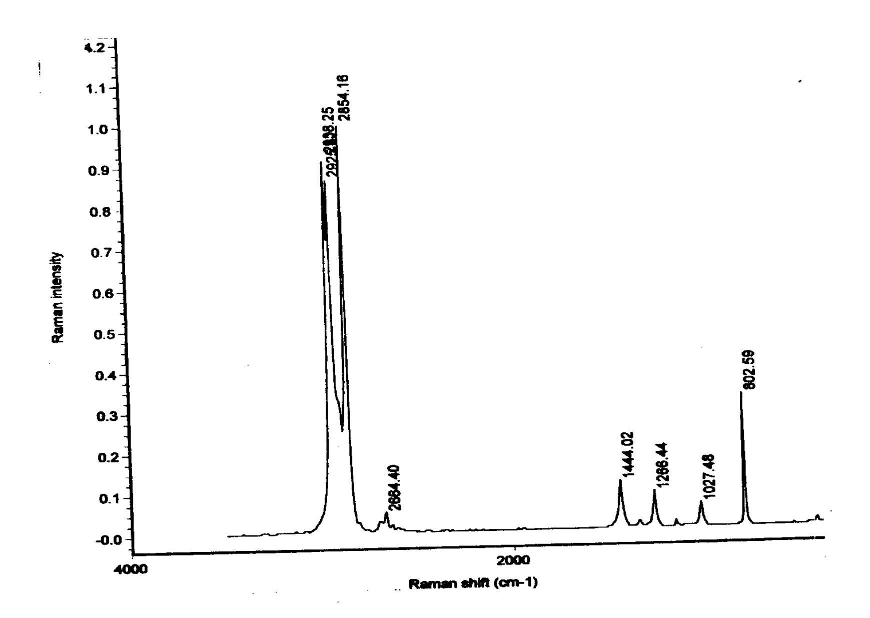
يظـــهر خـــط رامـــان لمجموعـــة $\delta_s(C\text{-}C)$، Aliphatic (وعـــدد ذرات الكربـــون $n=3...12$) فـــى المـــدى $400\text{-}250cm^{-1}$ و تكـــون شـــدته قويـــــة أو متوسطة، بينما تكون شدة الامتصاص فـــى طيـــف تحـــت الحمـــراء ضعيفـــة أو معدومـــة.

الجداول التالية تحتوى على الترددات المميزة للمجموعات الذرية العضوية فى أطياف رامان. كما توضح الأشكال (59-80) أطياف بعض المركبات العضوية التي تحتوى على أمثلة من هذه المجموعات.

الهيدروكربونات

جدول(11): الكانات Alkanes.

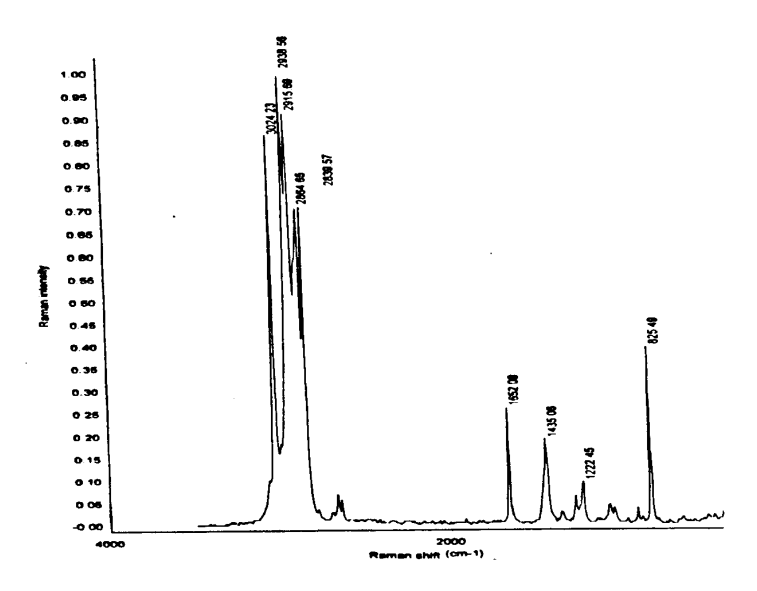
التصنيف	التردد cm^{-1}
تردد المد اللا تماثلي $\upsilon_{as}(CH_3)$	2970-2960
تردد المد اللا تماثلي $\upsilon_{as}(CH_2)$	2930-2910
تردد المد التماثلي $\upsilon_{s}(CH_3)$	2885-2880
تردد المد التماثلي $\upsilon_{s}(CH_2)$	2860-2850
تردد انحناء $\delta(CH_3,CH_2)$	1475-1446
تردد انحناء $\delta(CH_3)$	1470-1460
تردد انحناء $\delta_s(CH_3)$	1385-1365
تردد انحناء فى المستوى $\delta(CH_2)$	1305-1295
تردد انحناء $\delta(CH_2)$	1310-1175



شكل(59): طيف (FTRaman) للسيكلوهيكسان Cyclohexane.

جدول(12): الكينات **Alkenes**

التصنيف	التردد cm^{-1}
تردد المد اللا تماثلي $=CH_2$	3095-3070
تردد المد التماثلي $=CH_2$	3026
تردد المد $C=C$	1675-1600
تردد انحناء فى المستوى $\delta(CH_2)$	1420-1410
تردد انحناء خارج المستوى $\delta(CH)$	1000-960



شكل(60): طيف (FTRaman) للسيكلوهيكسين Cyclohexene.

جدول(13): تردد ذبذبة المد C=C فى بعض المركبات المختلفة.

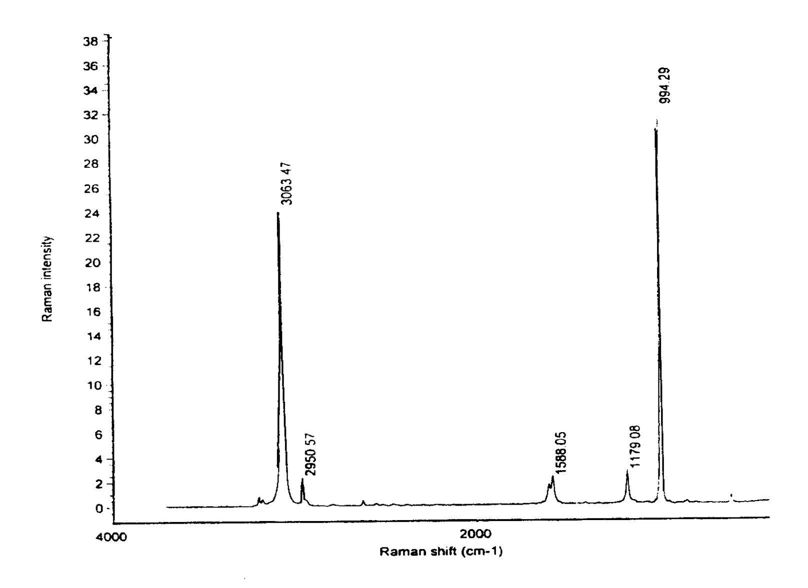
المركب	التردد
Monofluoalkenes	**1689-1644**
Alkylidend Cyclopentanes	**1687-1651**
Tetra alkyl etylenes	**1680-1665**
Methylene Cyclobutane	**1679**
Trialkyl ethylenes	**1678-1664**
Trans-Dialkylethylenes	**1676-1665**
Cis-Dialkyl ethylenes	**1660-1654**
R_2 C=CH	**1658-1644**
Cyclohexene Cycloheptene	**1636**
Allyl Derivatives	**1649-1625**
H_2C=CH	**1648-1638**
Cyclopropene	**1647**
Isoprene	**1637**
Ethylene	**1623**
Polyenes	**1620-1540**
Chloroalkenes	**1616-1571**
Cyclopentenes	**1614**
Bromoalkenes	**1596-1547**
Iodoalkenes	**1581-1465**
1,3- Cyclohexadiene	**1575**
Cyclobutene	**1566**
Cyclopentane	**1500**

جدول(14):الكاينات Alkynes

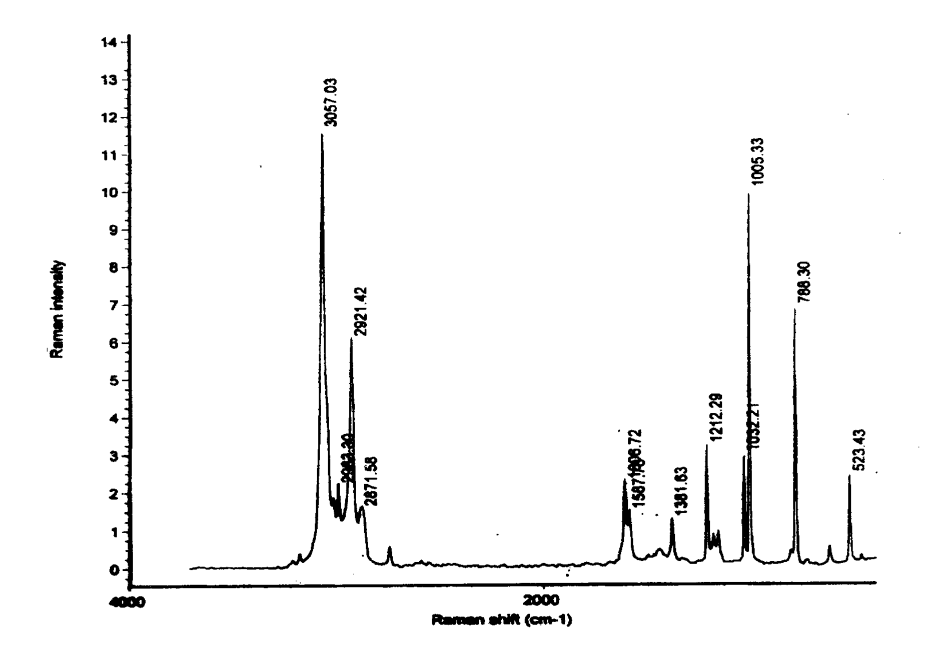
cm⁻¹ التصنيف	التردد
تردد المد ≡C-H	3300(w)
تردد المد C ≡ C	2250-2100(vs)
تردد المد RCCR	2300-2190(s)
تردد المد RCCH	2140-2100(s)

جدول(15):المركبات العطرية
Aromatic Compounds

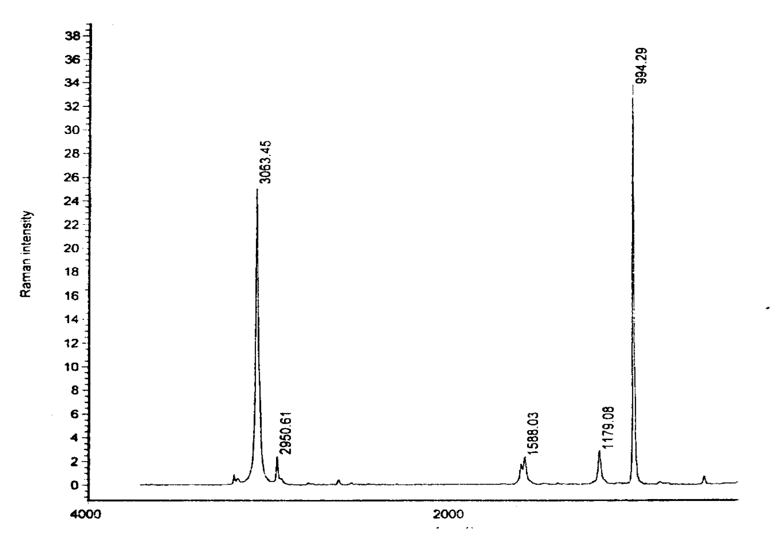
التصنيف	cm⁻¹ التردد
التردد υ(C-H)	3100-3000
التردد الحلقي(υ(C=C	1620-1560
التردد الحلقي	1230-1200
التردد C_6H_5-C	1205
التردد الحلقي	1060-1020
التردد الحلقي	1010-990
تردد انحناء فى المستوى (δ(CH	1030-1015



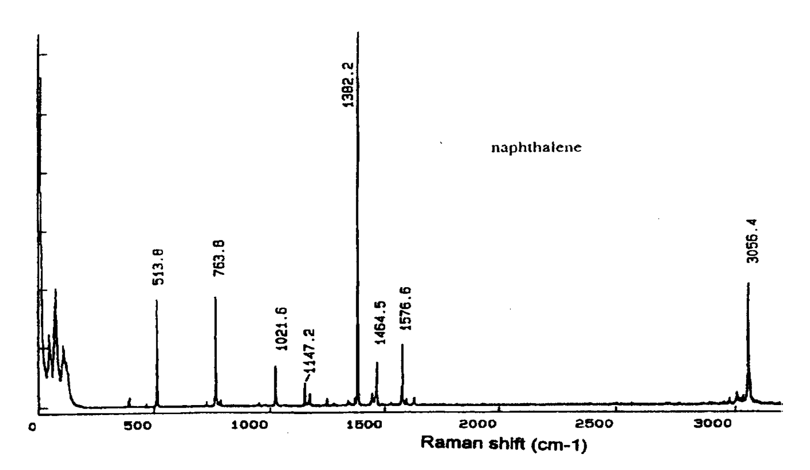
شكل(61): طيف (FTRaman) للبنزين Benzene.



شكل(62): طيف (FTRaman) للتولوين Toluene.



شكل(63): طيف (FTRaman) للزيلين xylene.

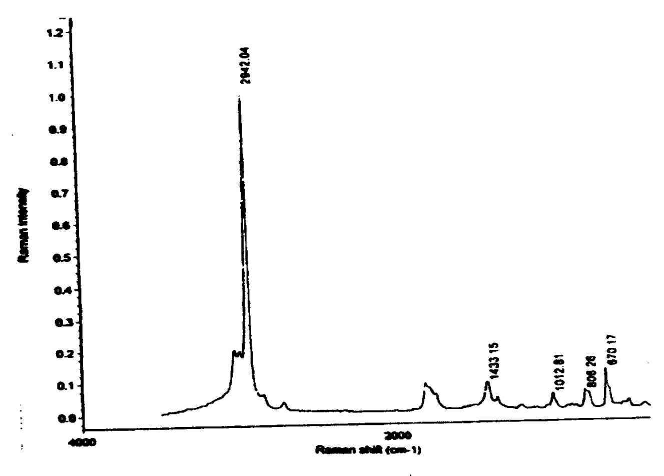


شكل(64): طيف (FTRaman) للنفتالين Naphthalene.

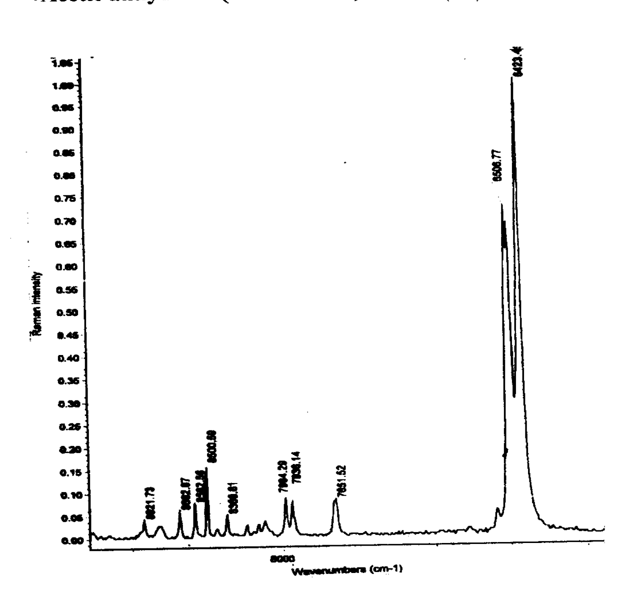
جدول(16): ترددات مركبات الكربونيل Carbonyl Compouds.

C=O

التصنيف	المركب	التردد cm^{-1}
الكيتونات Ketones	اليفاتى Aliphatic	1725-1700
ألديهايد Aldehyde	اليفاتى	1740-1720
	هالوجينى	1770-1730
الإستر Ester		1735-1715
حمض الكربوكسيل	اليفاتى مشبع	1760
Carboxylic acid حمض الكربوكسيل	اليفاتى غير مشبع	1715-1696
	عطري	1700-1680
الأميد Amide	أولى	1686-1636
	ثانوى	1660-1650
	ثالوثى	1670-1630
أنهيدرايد Anhydride		1850-1800
حمض الهاليد Acid halide		1810-1788



شكل(65): طيف Acetic anhydride (FTRaman).

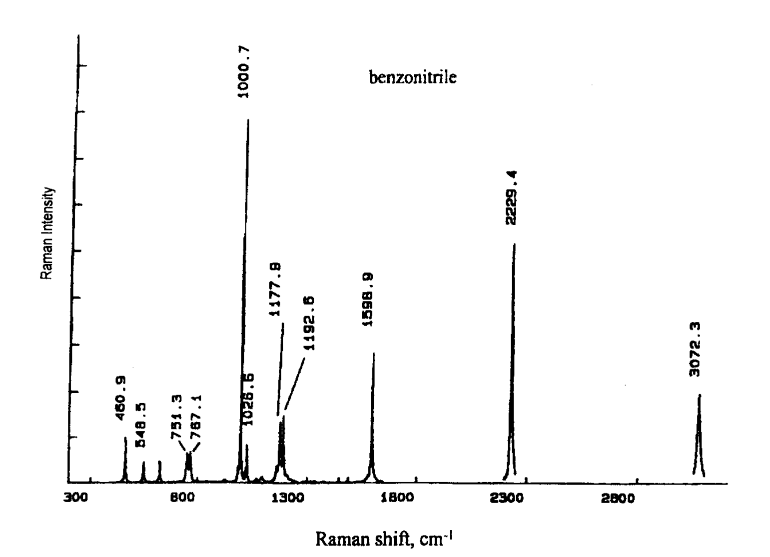


شكل(66): طيف Cyclopentanone (FTRaman).

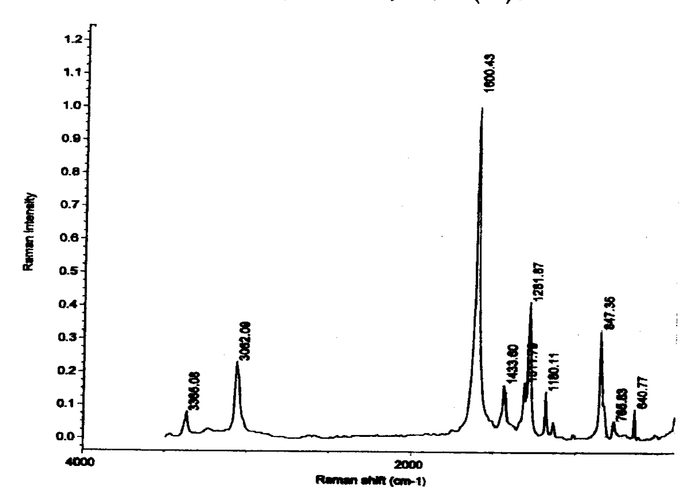
جدول(17): المركبات المحتوية على النيتروجين Nitrogen Containing Compounds

cm^{-1} التردد	المركب	التصنيف
3400-3320		ذبذبة المد اللا تماثلي NH_2 (مترابط)
3360-3330	Primary Amides	
3300-3250	Primary Amines	تردد المد التماثلي NH_2(مترابط)
3310-3290	Secondary Amines	تردد مد NH(مترابط)
3190-3140	Primary Amides	تردد مد تماثلي NH_2 (مترابط)
3180-3150	Pyrazoles	تردد مد NH (مترابط)
2990-2970	Alkyl ammonium	تردد مد تماثلي NH_3^+
2300-2240	Isocyanates	تردد مد لا تماثلي N ≡C
2260	Cyanamide	تردد مد N ≡C
2250-2230	AliphaticNitriles	تردد مد C≡N
2220-2100	Alkyl IsothioCyanates	تردد مد لا تماثلي N=C=S(2bands)
2220-2200	Dialkyl Cyanamides	تردد مد C≡N
2161-2134	Aliphatic Isonitriles	تردد مد C≡N
2156-2140	Alkyl Thiocyanates	تردد مد C≡N
2104	CH_3N_3	تردد مد لا تماثلي N=N=N
2094	HCN	تردد مد C≡N
1673-1666	Aldimine	تردد مد C=N
1666-1652	Ketoximes	تردد مد C=N
1665-1650	Semicarbazones	تردد مد C=N
1663-1636	Aldazines Ketazines	تردد مد C=N
1660-1649	Aldoximes	تردد مد C=N
1660-1610	Hydrazones	تردد مد C=N

1652-1642	Thiosemicarbazor	تردد مد C=N
1650-1590	Primary Amines	تردد انحناء NH_2
1648-1640	Alkyl Nitrites	تردد مد N=O
1634-1622	Alkyl Nitrates	تردد مد لا تماثلي NO_2
1573	Azometane	تردد مد N=N
1560-1550	Primary Nitroalkanes	تردد مد لا تماثلي NO_2
1555-1550	SecondaryNitroalkanes	تردد مد لا تماثلي NO_2
1548	1-Pyrazoline	تردد مد N=N
1545-1535	Tertiary Nitroalkanes	تردد مد لا تماثلي NO_2
1450-1400	Isocyanate	تردد مد تماثلي N=C=O
1442	Azobenzene	تردد مد N=N
1395-1380	Primary Nitroalkanes	تردد مد تماثلي NO_2
1375-1360	Secondary Nitroalkanes	تردد مد تماثلي NO_2
1355-1345	Tertiary Nitroalkanes	تردد مد تماثلي NO_2
1282-1272	Alkyl Nitrates	تردد مد تماثلي NO_2
1276	CH_3N_3	تردد مد تماثلي N=N=N
111	Hydrazine	تردد مد NN
906	Hydroxylamine	تردد مد ON
900-850	Secondary amines	تردد مد تماثلي CNC
851-840	O-Alkyl Hydroxylamine	تردد مد CON
690-650	Alkyl isothiocyanates	تردد مد تماثلي N=C=S



شكل(67): طيف (FTRaman) Benzonitrile.



شكل(68): طيف (FTRaman) Aminobenzoic acid

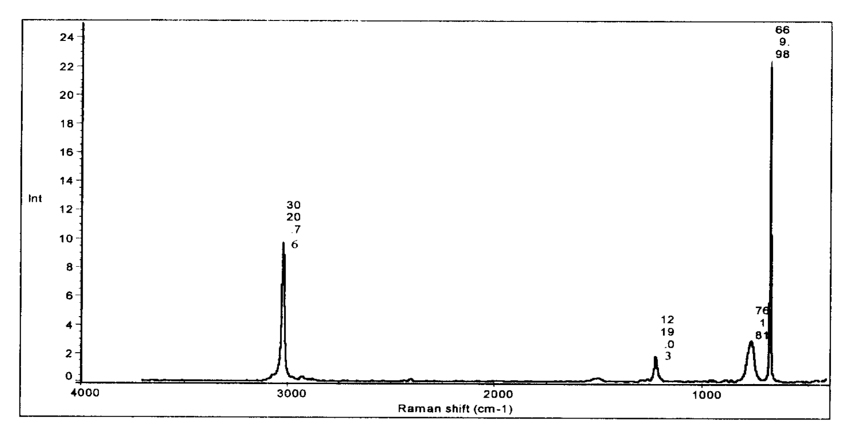
جدول (18): أهم ترددات المد المميزة للمركبات المحتوية على الكبريت
Sulfur Containing Compounds

التصنيف	المركب	التردد cm^{-1}
S-H str	Thiols	2590-2566
υ_s (SO_2)	Alkyl Sulfites	1190-1185
υ_s SO_2 str	Alkyl Sulfonates	1172-1188
υ_s SO_2 str	Dialkyl Sulfones	1145-1125
S=O str	Aliphatic Sulfoxides	1070-1040
C=S str	Ethylene Sulfoxides	1065
C=S str	Alkyl Sulfides	740-585
C=S str	Thioamides,Trithioreas(solid)	735-690
C=S str	Dialkyl Disulfides	715-620
N=C=S str	Alkyl Isothiocyanates	690-650
υ_s CSC str	Pentamethylene Sulfide	659
SS str	Dialkyl Disulfides	525-510
SS str	Dialkyl Trisulfides	510-480

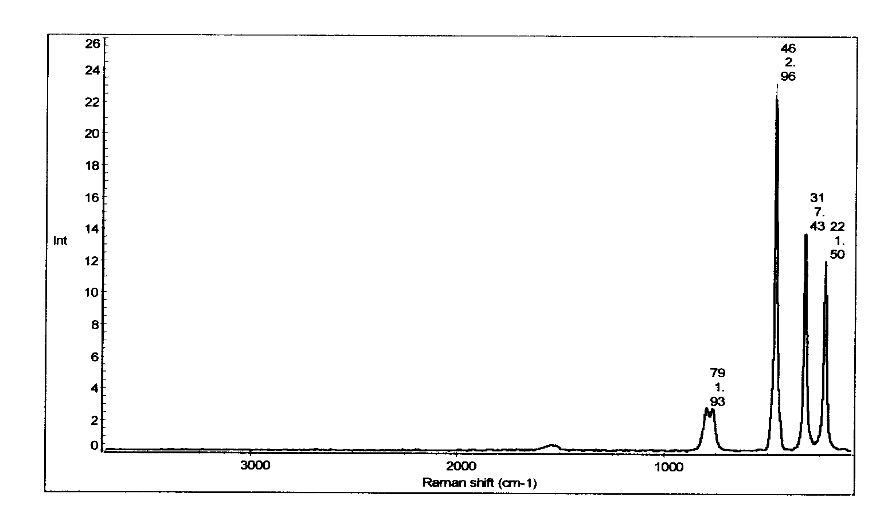
جدول(19): ترددات المد للمركبات المحتوية على الهالوجينات
Compounds Containing Halogen

الصنف	المركب	التردد
CCl str.	PrimaryChloroalkanes	730-720
C C l str.	CH_3Cl	709
υ_s C C l_2 str.	CH_2Cl	703
υ_s C C l_3 str.	$CHCL_3$	668
CCl str.	PrimaryChloroalkanes	660-650
CBr str,	Bromoalkanes	655-640

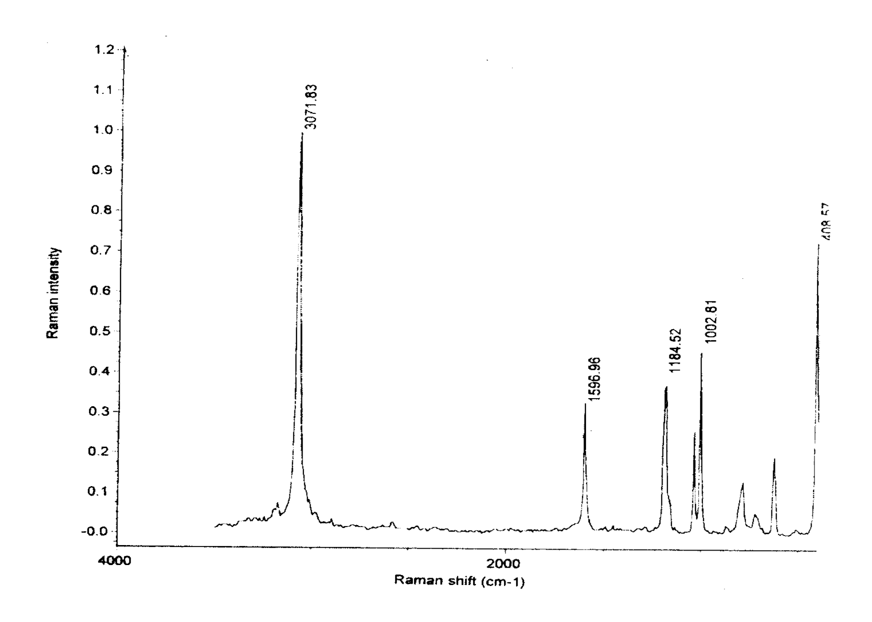
615-605	SecondariChloroalkanes	CCl str,
610-590	Primary Iodoalkanes	CIs tr,
609	CH_3Br	CBr str
577	CH_2Br_2	υ_s C Br_2 str.
560−570	TertiaryChloroalkanes	CCL str,
565-560	Primary Bromo alkanes	CBr str,
540-535	SecondaryBromoalkanes	CBr str,
539	CH Br_3	υ_s CBr_3 str
523	CH_3I	CI sr
520-510	Tertiary Bromoalkanes	CBr str,
510-500	Primary Iodoalkanes	CI str,
494-485	Secondary Iodoalkanes	CI str,
495-485	Tertiary Iodoalkanes	CI str,
483	CH_2I_2	υ_s CI_2 str
459	CCl_4	υ_s Cl_4 str
437	CHI_3(insolution)	υ_s CI_3 str



شكل(69): طيف (FTRaman) Chloroform.



شكل(70): طيف (FTRaman) Carbontetracloride.



شكل(71): طيف (FTRaman) (Trichloromethyl)benzene.

3:6 مجالات التطبيق

المركبات البيولوجية Biological Compounds

تستخدم أطياف رامان على نطاق واسع الآن فى دراسة الجزيئات البيولوجية والتعرف على تركيبها وحل كثير من المشاكل. وتعتبر البروتينات و الدهون من أهم المركبات البيولوجية. وتعتبر مجموعة CO NH الوحدة البنائية المشتركة فى جميع جزيئات

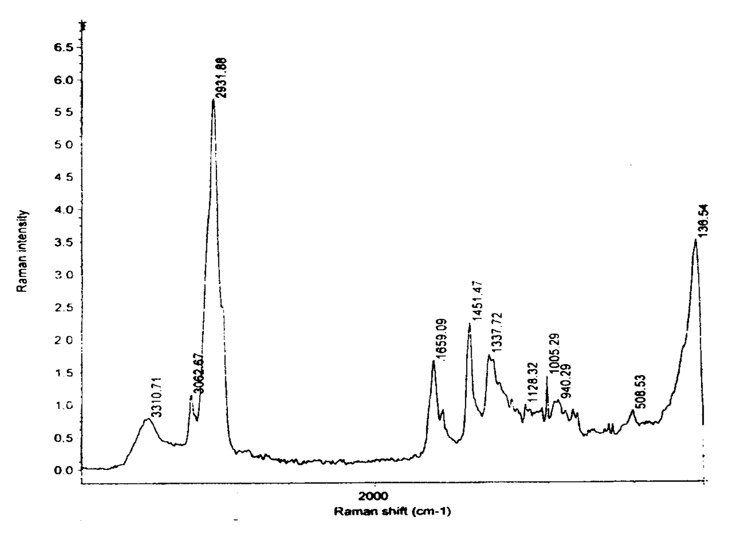
البروتينات. وتظهر فى أطياف رامـــان أشـــرطة حساســـة للـــتركيب، وتوضـــح الجداول (20-23) أهم ترددات البروتينــــات والدهــون.

جدول(20): أهم ترددات الأميد.

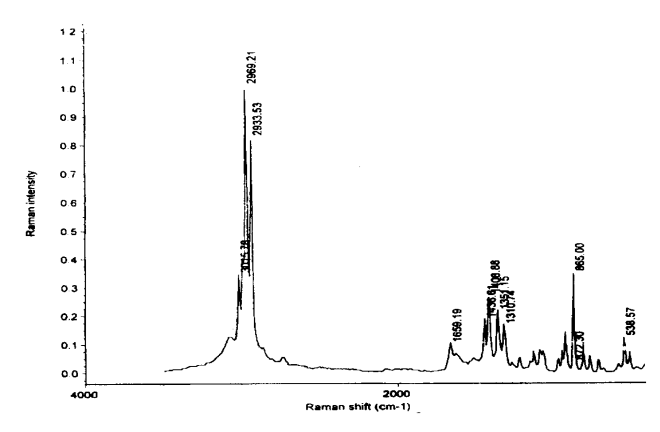
الرمز	التردد	التصنيف
Amide 1	1657	80% تردد C=O، 10% تـــردد C-N، 10% تردد انحناء N-H
Amide 111	1298	40% تردد مد C-N 30% تردد انحناء N-H 20% تردد مد CH_3-C 10% تردد انحناء O=C-N
Amide 1V	628	40% تردد انحناء O=C-N 30% تردد مد CH_3-C
Amide V1	600	تردد انحناء C=O خارج المستوى

جدول(21): يوضح أشرطة رامان للأحماض الأمينية Amino acids residues.

Disulfide (S-S) bond	Histidine (His)	Tyrosine (Tyr)	Tryptophan (Trp)	Phenylalamine (Phe)
540-510	1408	Doublet at 850 and 830	1623,1555, 1436, 1016, 882, 762	1203, 1032, 1004, 624



شكل(72): طيف (FTRaman) Bovine serum albumin.



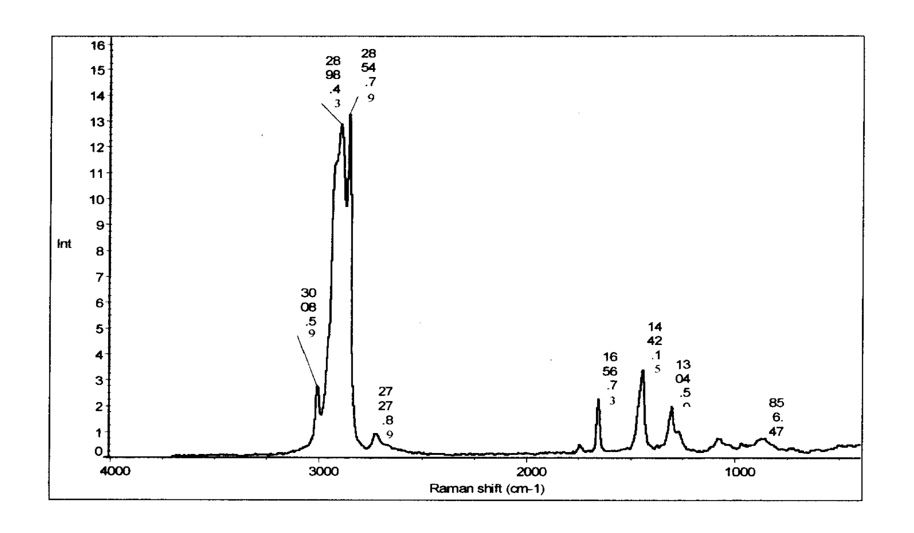
شكل(73): طيف (FTRaman) L(+)Glutamic acid.

جدول(22): يبين أهم ترددات أشرطة الأحماض النووية Nucleic Acids.

Uracil(U)	Cytosine(C)	Guanine(G)	Adenine(A)
1680,1634, 1400, 1235, 785	1657,1607, 1528,1292, 1240, 782	1582,1487, 1375,1328, 670	1580,1510, 1484,1379, 1310, 1255, 729

جدول (23) يبين أهم ترددات الدهون Fats

التصنيف	التردد cm^{-1}
تردد مد لا تماثلي $\upsilon_a(=C-H)$	3014
تردد مد لا تماثلي $\upsilon_a(-C-H)$	2926
تردد مد تماثلي $\upsilon_s(-C-H)$	2855
تردد مد $\upsilon\ (C=O)$	1745
تردد مد $\upsilon\ (C=C)$	1661
تردد انحناء $\delta(CH_2)$	1444
تردد انحناء فى المستوى $\delta(CH_2)$	1306
تردد انحناء فى المستوى $\delta(=C-H)$	1272



شكل(74): طيف (FTRaman) للزيت النباتيOil.

مطيافية رامان لها تطبيقات عديدة في مجالات الكيمياء الحيوية والطبية. وتستخدم مطيافية رامان الرنين منذ وقت بعيد في تشخيص التغيرات التركيبية في الهيم Hemes والبولينات Polyenes. يمكن مراقبة التغيرات البنائية في ألوان صبغات Pigments البولييين في زمن فيمتوثانية Femto Second Time Scale تماما مثل الحالة المستقرة. وتستخدم مطيافية رامان العادية في دراسة التركيب الثانوي للبروتين Secondary Structure of Protein والأحماض النووية Nucleic Acid. ويمكن باستخدام الألياف البصرية الحصول على أطياف رامان للأغشية Membranes وأيضا لنماذج الأغشية وحيدة الطبقة. وقد ساعد استخدام مطيافية رامان تحت الحمراء في التشخيص الطبي، وهذه التطبيقات تعتمد على الفروق في نسبة الدهون إلي البروتين في الأنسجة الطبيعية

والسـرطانية. التغـيرات فـى المكونـات تظـهر فـى منطقـة البصمـة Fingerprint ومنطقة ترددات المد C-H. ومطيافية رامـان مهمـة جـدا فـى هذه التطبيقات حيـث يمكـن إجـراء القياسـات فـى الأنسـجة الحيـة Invivo باستخدام مجس الأليـاف البصريـة، وأيضـا يمكـن قيـاس أطيـاف عينـات صغيرة جدا باستخدام مجهريـة رامـان.

ظاهرة تفلور بعض المـواد عنـد اسـتخدام مطيـاف رامـان العـادي تسببت فى عدم إمكانية استخدام هذه المطيافيـة فـى دراسـة المـواد الغذائيـة والمحاصيل الزراعية لفـترة طويلـة حتـى ظـهر مطيـاف رامـان بتحويـل فورير الـذي يسـتخدم الأشـعة تحـت الحمـراء القريبـة كمصـدر للإثـارة واستخدام CCD ككاشف. وبفضل هذا المطيـاف تـم إجـراء دراسـات عديـدة على الدهون مثل: الزيت و الزبد ومن هـذه الزيـوت زيـوت عبـاد الشـمس والقطن والزيتون. وقد أثبتت هذه الدراسـات أنـه يمكـن تقديـر رقـم اليـود Iodine Number لدهـون المـواد الغذائيـة باسـتخدام مطيـاف رامـان بتحويل فورير. وتسـتخدم الروابـط الزوجيـة فـى الأحمـاض الدهنيـة غـير المشبعة فى الدهون لتحديد عـدم التشـبع.

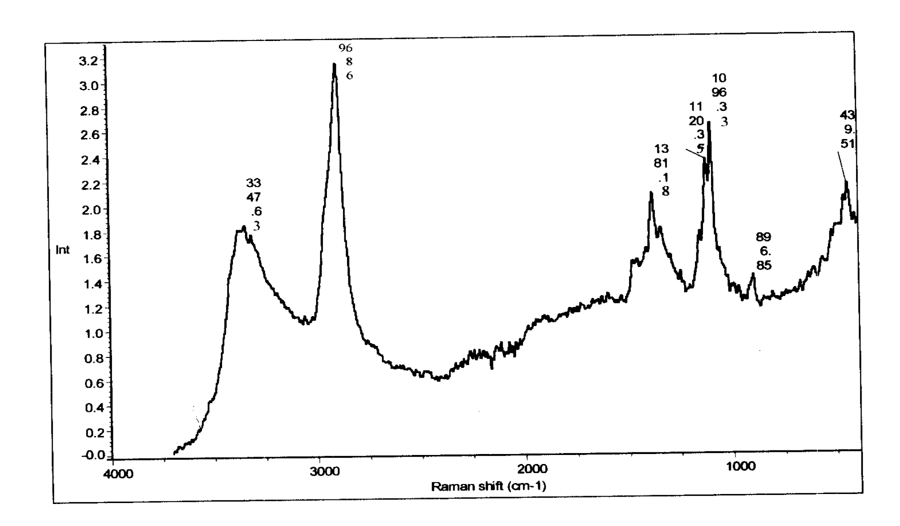
تعتبر مطيافية رامان أداة مهمـة وفاعلـة فـى دراسـة العديـد مـن الأنظمة البيولوجية نظرا لوجود عـدد كبـير مـن الأنمـاط التذبذبيـة النشـطة لرامان فضلا عن عدم وجود تداخـلات طيفيـة بسـبب وجـود المـاء. ونـأخذ على سبيل المثال استخدام أطياف رامـان فـى دراسـة الجـزر Carrot وكـل مـن زلال Albumin، وصفـار البيض Yolk. يتكـون زلال البيـض مـن الماء(88%) و البروتين (11%) وكميـات صغـيرة مـن الدهـون والجلوكـوز وأيونات المعادن. وأقوى أشرطة الـبروتين هـو شـريط أميـد1 (Amide1) والذي يظـهر بيـن $1660\text{-}1640cm^{-1}$. وأيضـا يتكـون الصفـار مـن (47%) مـاء، (33%) دهـون و(7%) بروتيـن ويحتـوى أيضـا Yellow Orange Carotinoids. ويمكن إحداث تقوية رنيـن لخطـوط رامـان حتـى فـي حالـة

استخدام الإثــارة الحمــراء. فيمكــن تقويـــة أشــرطة تــردد المــد C=C فــى المنطقة $1600\text{-}1500cm^{-1}$، وأشــرطة تــردد المــد C-C فــى المنطقــة $1200\text{-}1100cm^{-1}$. والكاروتين Carotenoids هـــي عــادة المســئولة عــن اللــون وأيضا أشرطة رامان القويـــة فــى طيــف الجــزر. وأهــم أشــرطة الــبروتين والكاروتين فى البيــض تقــع فــى المنطقــة مــن $800\text{-}2000cm^{-1}$. والفــرق بين طيف الزلال و الصفــار يكمــن فــى وجــود شــريطين عنــد $1161cm^{-1}$, $1526cm^{-1}$ فى طيف الصفار. هذان الخطــان الناتجــان عــن كــاروتين البيــض لا يوجدان فى طيف الزلال. وشــريط أميــد 1 للــبروتين يظــهر فــى كــل مــن الزلال و الصفار لكن مع فرق صغير فـــى الــتردد.

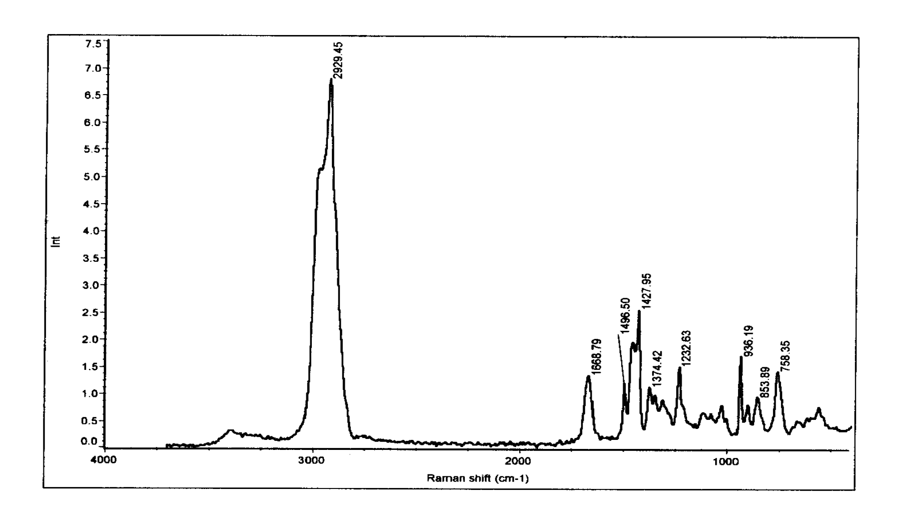
توصيف البلمـــرات Polymer Characterization

تلعب مطيافية رامان أدوارا متعـــددة فــى توصيــف البلمــرات وهــذه الأداة مفيدة جدا فى قياس عدم التشـــبع فــى البلمــرات، ويرجــع ذلــك لشــدة أشرطة ترددات ذبذبة المد C=C، وأيضا يمكن قيـــاس عــدم التشـــبع المتبقــي Residual Unsaturation (i.e Degree of Cure) بســهولة. أشــرطة المـــد للألكينات Alkenes أو شـــريط المونومـــر Monomer يمكــن اســتخدامه فــى قياس Formation Kinetics ونظرا لأن الأطيـــاف التذبذبيـــة حساســـة للبيئـــة المحيطة فإن مطيافية رامـــان تكــون أداة هامـــة جــدا فــى تشــخيص هيئـــة الأليـــاف Morphology Diagnostics. ينشــأ عــن التبلــور مثــلا تغــير فــى شكل واتساع وشدة الأشرطة. فمثلا تظهر لمنطقـــة التبلــور فــى طيــف أفــلام البولي إثيلين ترفثـــاليت Poly (Ethylene Terepthalate) شــريط لمجموعـــة الكربونيـــل أضيـــق مـــن ذلــك الــذي يظــهر فـــى المنطقـــة الأمورفيـــة Amorphous، ولكن شدة أشرطة الجليكـــول Glycol تتغــير أيضـــا. وبـــالمثل يمكن استخدام التغيرات فى أشرطة رامان لإجـــراء قياســـات علـــى الانفعـــالات

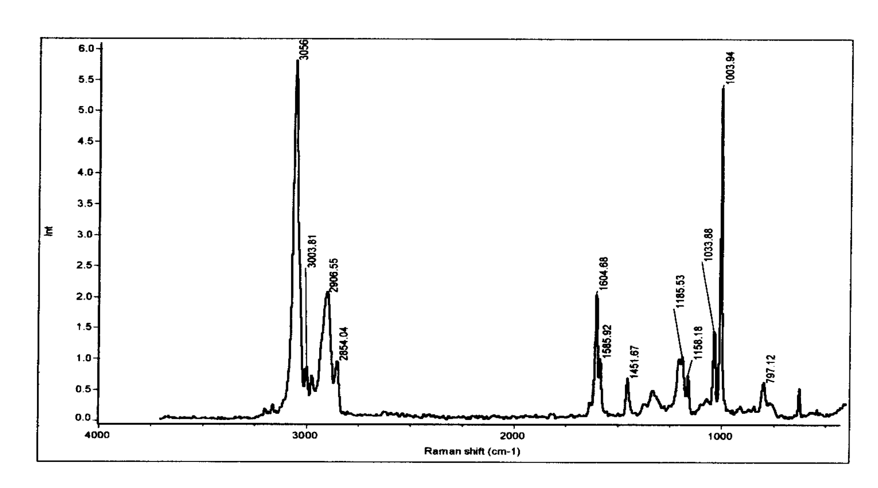
فى الألياف. هذا عـــلاوة علـــى أنـــه يمكـــن دراســـة العديـــد مـــن خصـــائص البلمرات مثل: التوجهيـــــة Orientation، وتحليـــل طبقـــات البلمـــر باســـتخدام المجهر متحد البـــؤرة، والتأكســـد والتحلـــل ونواتـــج التفـــاعلات والمعالجـــات المختلفـــة.



شكل(75): طيف (FTRaman) للسليولوز Cellulose.



شكل(76): طيف (FTRaman) Poly(vinyl Pyrrolidone.



شكل(77): طيف (FTRaman) Poly styrene

تستخدم مطيافية رامان علـــى نطـــاق واســـع فـــى دراســـة خصـــائص وخواص المواد غـــير العضويـــة. وتتغـــير أبعـــاد الشـــبيكة البلوريـــة عندمـــا يضاف إليها طعم Dopant وعندما تتعرض المـــواد إلـــي إجـــهاد ميكـــانيكي أو حرارة. وتسبب هذه التغيرات إزاحـــة فـــى بعـض الأشــرطة (يمكــن حــدوث إزاحة من $0.1\text{-}10cm^{-1}$)، ويمكن أيضا حـــدوث تغـــير فـــى عـــرض الأشـــرطة. ومراقبة وتسجيل هذه التغيرات يساعد علـــى معرفـــة حالـــة المـــادة. وتعتمـــد مطيافية رامان على الاســـتقطاب لذلـــك تســـتخدم هـــذه الخاصيـــة فـــى قيـــاس توجيـــه البلـــورة Crystal Orientation ونوجـــز فيمـــايلى بعـض تطبيقـــات مطيافية رامان فى هذا المجـــال.

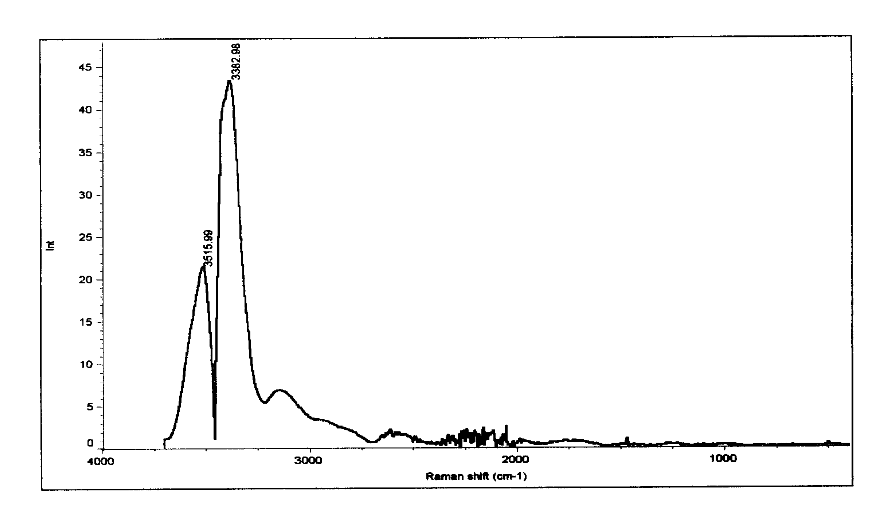
الألماس

تعتبر مطيافية رامان أداة مهمة جدا فى دراسة وتوصيـــف الألمـــاس و الصور الأخرى للكربون. الألماس عنده ذبذبة شبيكة واحدة ثلاثية الانحـــلال مـــن الرتبة الأولى A single Triply Degenerated First Order Phenomena وهـــى من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة. وتظـــهر كشـــريط قوى ضيق عند $1332\ cm^{-1}$.

يظهر شريط للجرافيت متعدد التبلـــور عنـــد $1580cm^{-1}$ ، وفـــى حالـــة Pyrolytic Graphite عالي الترتيب يظـــهر الشـــريط عنـــد $1576cm^{-1}$ ويكـــون الشريط ضيقا فى الحالتين. الكربـــون غـــير المتبلـــور SP_2 (الجرافيتـــى) مثـــل الكربون الزجاجي Glassy Carbon يظهر زوجا مـــن الأشـــرطة عنـــد حوالـــي $1345cm^{-1}$ - $1585cm^{-1}$. ومـــرة أخـــرى يتغـــير موضـــع الشـــريط حســـب نـــوع الكربون، ونظرا لأن هذه المواد غـــير مرتبـــة فـــإن الأشـــرطة تكـــون أعـــرض من أشرطة الجرافيت أو الألمـــاس.

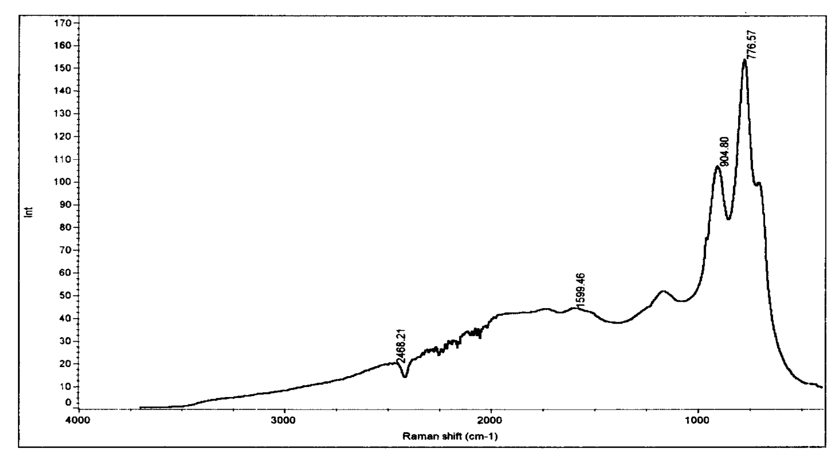
ويظهر في طيف رامان للألماس الطبيعي شريط حاد عند $1332cm^{-1}$ تقريبا وشريط ضعيف عند حوالي $2750cm^{-1}$. ويظهر في طيف رامان للبلورة النقية من الجرافيت شريط واحد حاد عند $1580\ cm^{-1}$. ويظهر في طيف الكربون البلوري كتف عريض في المنطقة من $1600\text{-}1000cm^{-1}$. ويظهر للكربون 60 (C60) وهو صورة أخرى من صور الكربون المتبلور أشرطة واضحة في طيف رامان عند الترددات $3383,3516cm^{-1}$ شكل(76).

وشريط ذبذبة الشبيكة للسيليكون عند $522cm^{-1}$ مفيد جدا في تمييز هذه المادة عندما تستخدم المطيافية المجهرية بسبب صغر أبعاد أجهزة أشباه الموصلات. ويكون الشريط ضعيفا في حالة بلورة السيليكون المنفردة. وعدم تماثل الشريط يدل على السيليكون ذي البللورة الميكرونية Microcrystalline Silicon. ويمكن تعيين توجيه البلورة من خواص الاستقطاب.

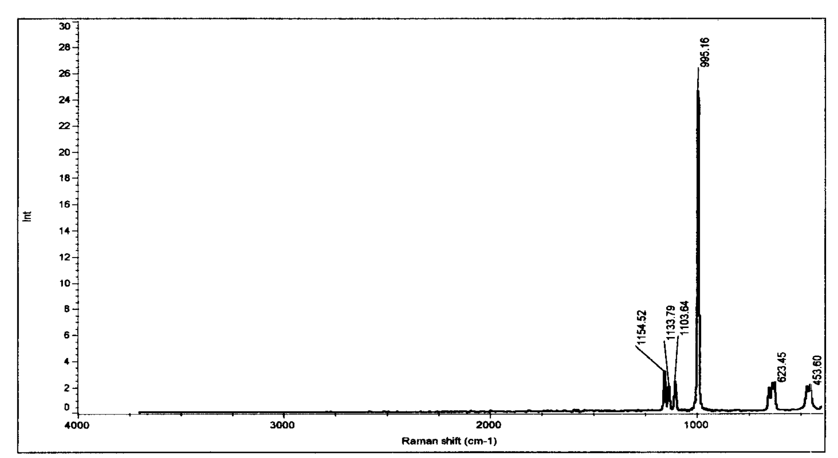


شكل(78): طيف (FTRaman) (C60)

تظهر خطوط واضحة فى أطياف رامان للأيونات PO_4، SO_4 أشكال(76-77)



شكل(79): طيف (FTRaman) Hydroxy apatite



شكل(80): طيف (FTRaman) Na SO_4

التطبيقات الصناعية

إن دخول تقنيات حديثة فى قياسات أطياف رامان أدى إلي تطور كبير فى التطبيقات الصناعية لأطياف رامان وهذه التقنيات هي:

- أطياف رامان بتحويل فورير .
- الألياف البصرية .
- الكواشف الحديثة .
- مجهرية رامان .

وفيما يلي بعض الأمثلة على هذه التطبيقات .

التطبيقات البيئية

يوجد العديد من الأمثلة على تحليلات البيئة باستخدام مطيافية رامان. تحليل المياه الأرضية Analysis of Ground Water، يمكن الكشف عن المواد الضارة التي توجد فى المياه بكميات شحيحة مثل: الأيونات المعدنية فى المواقع وفى زمن قياسي. ويتم ذلك باستخدام طرق SERS مع الألياف البصرية. هذه التقنية تراقب العينات وتسجل الأيونات فى المحاليل المائية ونقيس التغير في أطياف رامان باستخدام مواد تعمل على تكوين معقدات مع الأيونات المعدنية (Indicators).

وجود أيونات النترات بكميات شحيحة في الماء تدل على مدى تلوث هذا الماء. لقد تطورت طرق SERS لتحديد أيونات النترات بتركيزات منخفضة فى المحاليل المائية لدرجة حساسية عالية.

صناعات البويات، والأصبـــاغ والبـــترول

Plants, Dyes and Petroleum Industries

يستخدم مطياف Raman فى دراسة العمليـــات المختلفـــة التـــي تتـــم فى صناعة البويـــات مثـــل تفـــاعل مســـتحلب البلمـــرة حيـــث إن نظـــام هـــذا المطياف يراقب العمليـــات.

من المعـــروف أن معظـــم الأصبـــاغ تتفلـــور عنـــد تعرضـــها لأشـــعة الليزر فى المنطقة المرئية، لذلك لم ينجح مطياف رامـــان فـــى دراســـة تحليـــل و توصيف الأصباغ حتى ظهر مطياف رامان بتحويـــل فوريـــر الـــذي يســـتخدم Nd.YAG لمصدر الإثارة ويستخدم كاشـــف In Ga As.

تســـتخدم تقنيـــة مطيافيـــة رامـــان فـــى الدراســـات الكهروكيميائيـــة للسطوح و الأغشية المكونة علـــى الســـطوح ويعطـــى معلومـــات قيمـــة عـــن السطوح البينية للصلب والمحلـــول Solid-Solution فـــى الموضـــع.

حاول علماء البـــترول منـــذ اكتشـــاف تـــأثير رامـــان اســـتخدام هـــذه التقنية فى دراسة مكونات منتجات البترول. وقـــد تـــأخرت المحـــاولات بعـــض الوقت بسبب صعوبات التفلور حتـــى ظـــهر مطيـــاف رامـــان بتحويـــل فوريـــر FT-Raman تجـــددت المحـــاولات وبـــدأت دراســـة مخـــاليط الجـــازولين باستخدام مطيـــاف FT-Raman.

المراجع

1. Banwell C. N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3rd Edition(1960).
2. Brown C.W., Donahue S.M. and LO S.C., Advances in Near-Infrared Measurements, Gabor Patonay,London, Vol.1(1993).
3. Bist H. D., James R. Durig and Sullivan J.F., Raman Spectorscopy Sixty Years On., Elsevier, New York(1989).
4. Daimay Lin-vein, Norman B.,William G. and Jeanette G., The Hand book of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules., Academic Press Limeted, London(1991).
5. Gardiner D.J. and Graves R., Practical Raman Spectroscopy, Springer-Verlag, Germany(1989).
6. Joh R.F& Kazuo N., Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, Inc, New York(1994).
7. Long D.A., Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York(1977).
8. Patrick H., Catherine J. and Gavin W., Conventional Laser-Raman Spectroscopy, Ellis Horwood Limited,England(1991).
9. Richard L.Mc., Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, J.D.Winefordner, New York,Vol.157(2000).
10. Siesler H.W. and Holland-Moritz K., Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, Marcel Dekker, Inc., New York,Vol.4(1980).

11. أساسيات وتطبيقات أطياف الأشعة تحت الحمراء

تأليف أ.د.محمد عبد القادر محرم. الناشر دار النشر للجامعات(1999)



الثوابت الأساسية		
Constants		
$C = 3x\ 10^{8}$ m/s	سرعة الضوء	Velocity of light
$Mu = 1.256x10^{-6}\ Hm^{-1}$	نفاذية الفراغ	Permeability of space
$E = 8.85\ x\ 10^{-12}\ Fm^{-1}$	سماحية الفراغ	Permitivity of space
$G = 6.67x10^{-11}\ Nm^{2}/Kg$	ثابت الجاذبية	Gravitational constant
$K = 1.38x10^{-23}$ J/K	ثابت بولتزمان	Boltzman constant
$-e = -1.602x10^{-19}$ C	شحنة الإلكترون	Electron charge
$m_e = 9.11x10^{-31}$ Kg	كتلة الإلكترون	Electron mass
$m_p = 1.675x10^{-27}$Kg	كتلة البروتون	Proton mass
$R_H = 1.1x10^{7}$/m	ثابت رايدبرج	Rydberg constant
$h = 6.626x10^{-34}$ Js	ثابت بلانك	Planks constant
$N = 6.02x10^{23}\ mol^{-1}$	عدد أفوجادرو	Avogadro's number
$R = 8.314JK^{-1}mol^{-1}$	ثابت الغاز للجرام الجزيء	Gas constant
$a.m.u. = 1.66x10^{-27}$KJ	وحدة الكتلة الذرية	Atomic mass unit

كسور ومضاعفات الوحدات		
الكسر	المعامل	الرمز
10^{-1}	Deci	d
10^{-2}	Centi	C
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	u
10^{-9}	nano	n

10^{-12}	pico	p
10^{-15}	femto	f
10^{-18}	atto	a

المعاملات	البادئة	الرمز
10	deka	da
10^{2}	hecto	h
10^{3}	kilo	k
10^{6}	mega	M
10^{9}	giga	G
10^{12}	tetra	T
10^{15}	peta	P
10^{18}	exa	E

Dictionary

-A-

Absolute	مطلق
Absorb	يمتص
Absorbance	امتصاصية
Absorption	امتصاص
Absorption band	شريط الامتصاص
Absorption spectrum	طيف الامتصاص
Absorptivity	معامل الامتصاص
Acid	حامض
Adsorption	امتزاز
Albumin	زلال البيض
Alifatic	أليفاتية
Alkane	الكينات
Alkene	الكانات
Alkyl	أكايل
Alternating	متناوب
Alternator	مناوبة
Amorphous	غير متبلور
Amplifier	المضخم
Amplitude	السعة
Amplitude of vibration	سعة الذبذبة
Analyser	محلل
Analysis	تحليل
Anharmonic oscillator	متذبذب لا توافقي
Anharmonicity	اللاتوافق
Apparent	ظاهري

Aromatic	عطري
Asymmetry	لاتماثلى
Atom	ذرة
Atomic number	العدد الذرى
Attenuated total reflection	الانعكاس الكلى الموهن
Attenuation	توهين
Attenuator	موهن
automatic controller	منظم أوتوماتيكي
Avogadro's number	عدد أفوجادرو
-B -	
Band	شريط
Band spectrum	الطيف الشريطي
Barrier	حاجز
Base	قاعدة
Bending	انحناء
Beam of light	حزمة ضوئية
Bond	رابطة
Broad	عريض
Bound electron	إلكترون مقيد
-C-	
Carrot	الجزر
Cation	أيونات موجبة
Cell	خلية
Chain	سلسلة
Characteristics	خصائص
Charge	شحنة
Charge carrier	حاملة الشحنات
Coefficient	معامل

Coherent	مترابط
Cohesion	تماسك
Cladding	قشرة
Collimator	مجمع
Comparison spectrum	طيف المقارنة
Compressible	قابل للانضغاط
Concept	مفهوم
Conduction	توصيل
Confocal	متحد البؤرة
Covalent bond	رابطة تساهمية
Core	قلب (لب)
Crystalline material	مادة متبلورة
-D-	
Data	بيانات
Decay	انحلال
Deconvolution	فك المطويات
Definition	تعريف
Deformation	التواء
Delectric constant	ثابت العزل
Density	كثافة
Depolarization	منع الاستقطاب
Derivative	مشتق
Destruction	هدام
Detection	كشف
Detector	كاشف
Deviation	انحراف
Dielectric	عازل
Diffraction	حيود

Diffuse	انتشار
Dilution	تخفيف
Dimension	أبعاد
Dipole	ثنائي القطب
Dipole moment	عزم ذى القطبين
Disc	قرص
Discharge Tube	أنابيب تفريغ
Displacement	إزاحة
Dissociation	تفكك
Dissolve	يذيب
Distortion	تشويه
Distribution	توزيع
Donor	مانح
Doublet	ثنائية

-E-

Electro magnetic spectrum	طيف كهرومغناطيس
Electromagnetic waves	موجات كهرومغناطيسية
Electron	إلكترون
Electron shell	قشرة إلكترونية
Electron spin	لف الإلكترون
Electron transition	انتقال إلكتروني
Electronic band spectra	أطياف الشرائط الإلكترونية
Electrostatic induction	تأثير كهروستاتيكى
Elongation	استطالة
Ellipsoid	إهليجى (بيضاوى)
Exclusion	الإستثناء
Emission	انبعاث
Emulsion	مستحلب

Energy	طاقة
Energy levels	مستويات الطاقة
Enhance	يقوى
Enhancement	تقوية
Enlarged	مكبر
Evaporation	تبخير
Excited	مستثار
Experiment	تجربة
-F-	
Factor	عامل
Falling	ساقط
Field of plane mirror	مجال مرآة مستوية
Film	غشاء
Filter	مرشح
Fine	دقيق
Fixed axis of rotation	محور ثابت للدوران
Force	قوة
Force constant	ثابت القوة
Free vibration	ذبذبات حرة
Frequency	تردد
Fundamental	أساسي
-G-	
Gas	غاز
Grain	حبة
Grating	محزوز
-H-	
Half	نصف
Half band with	قيمة نصف عرض الشريط

Heavy hydrogen	هيدروجين ثقيل
Homogeneous	متجانس
Humidity	رطوبة
Hyper fine spectrum	طيف فائق الدقة
-I -	
Impurity	شائبة
Incidence	سقوط
Incident light	ضوء ساقط
Index of refraction	معامل الانكسار
Indicator	دليل
Inert gas	غاز خامل
Infra-red	تحت الحمراء
Intensity	شدة
Interaction	تفاعل
Interference	تداخل
Invisible	غيرمرئى
- J -	
Junction	وصلة
Joule	جول
- K -	
Kilocalorie	كيلو سعر
Kysler	مقلوب السنتيمتر
Kilogram	كيلوجرام
- L -	
Lambert	وحدة اللمعان
Lamp	مصباح
Lattice	شبيكة
Length	طول

Linkage	ارتباط
Line spectrum	طيف خطى
Level	مستوى
Laser beam	شعاع ليزري
- M -	
Machine	آلة
Magnification	تكبير – تضخيم
Magnitude	مقدار
Mass	كتلة
Matter	مادة
Mechanism	ميكانيكية
Medium	وسط
Membrane	غشاء
Method	طريقة
Microscope	مجهر
Microscopic	مجهرى
Microwave	موجات دقيقة
Migration of ions	هجرة الأيونات
Millimicron	مللي مي كرون
Minerology	علم المعادن
Mirror	مرآة
Miscibility	امتزاجية
Mixture	مخلوط
Mobility	تحركيه
Moderator	ملطف
Modification	تعديل
Modulus	معامل
Molecule	جزىء

Monochromatic	وحيد اللون
Monovalent	أحادى التكافؤ
Motion	حركة
Metallic bond	رابطة فلزية
Magnification	تكبير
Monochromatic light	ضوء أحادى اللون
Mutual	يتبادل
- N -	
Nuclear energy	طاقة نووية
Nuclear reaction	تفاعل نووى
Near	قريب
Negative	سالب
Neutral	متعادل
Neutral molecule	جزيء متعادل
Non-polar	لاقطبى
Normal spectrum	طيف عادى
Nuclear	نووي
Nuclear energy	طاقة نووية
Nuclei	نوى
Nucleus	نواة
- O -	
Object	شىء
Ohm	أوم
Opacity	عتامة
Opaque	معتم
Open circuit	دائرة مفتوحة
Orbit	مدار
Orbital	مدارى

Orbital electron	إلكترون مدارى
Original	أصلى
Oscillation	ذبذبة
Oscilator	متذبذب
Out of plane	خارج المستوى
Output	ناتج
Overlapping	تراكب
Overtones	توافقيات
Optical path	مسار الضوء
Order	ترتيب
- P -	
Pole	قطب
Potential	جهد
Pressure	ضغط
Pulse	نبضة
Phase	طور
Phase change	تحول طوري
Partial	جزئي
Plane of vibration	مستوى الاهتزاز
Parallel ray	شعاع متوازي
Perfect	مثالي
Particle	جسيم
Period	دورة
Permeability	نفاذية
Phenomenon	ظاهرة
Piston	مكبس
Plane mirror	مرآة مستوية
Plank constant	ثابت بلانك

Plutonium	بلوتونيوم
Point source	مصدر نقطى
Polar	قطبى
Polar molecule	جزيء قطبى
Polarization	استقطاب
Polarizability	استقطابية
Polar solvent	مذيب قطبى
Pole strength	قوة القطب
Polished	مصقول
Population	تعداد
Positive pole	قطب موجب
Potential diagram	حاجز الجهد
Primary	أولى
Prism	منشور
Probable error	خطأ محتمل
Probe	مجس
Propagation of light	انتشار الضوء
Puls	نبضة
Pump	مضخة
Pure spectrum	طيف نقى
- Q -	
Qualitative	وصفى
Quantitative	كمي
Quantization	تكمية
Quantized	مكماة
Quantum number	أعداد كمية
Quanta	كمات

- R -

Reduced mass	الكتلة المختزلة
Recorder	مسجل
Refractive index	معامل انكسار
Region	منطقة
Resonance	رنين
Resolution	تحليل
Restoring force	القوة المرجعة
Rigid	متماسك
Rocking vibration	ذبذبة التمايل
Rotator	دوار
Rotation	دوران
Radiation	إشعاع
Random	عشوائي
Rare earth element	عناصر الأرض
Restoring force	القوة المرجعة
Resolving force	قوة التحليل
Resolution	تحليل

- S -

Stimulate	يحفز
Spontaneous	تلقائى
Sensor	محس

-T-

Tensor	ممتد (كمية متجدهه)

-V-

Virtual	افتراضي

-Y-

Yolk	صفار البيض

